This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX G6P .

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

GUSTAV WERTHER.

JAHRGANG 1869.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

GUSTAV WERTHER.

HUNDERT UND SIEBENTER BAND.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285.218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Digitized by Google

Inhalt

des hundert und siebenten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Die Symbole für die Atomgewichte der unzerlegten Körper . 1

II. Neue chemische Wirkungen durch das Licht 4

III. Ueber die latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und einiger anderen Substanzen 7

IV. Ueber das Kaliumeisensulfid. Von K. Preiss 10

V. Ueber die Proteïnstoffe des Hafers. Von Dr. W. Kreusler. 17

VI. Chemische und physikalische Mittheilungen. Von Prof. Dr. Boettger.

1. Ueber die Reindarstellung von Indium aus dem Freiberger Zink 39

2. Ueber das Auftreten activen Wasserstoffgases bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers mittelst eines als Kathode dienenden Palladiumblechs 41

3. Die Erzeugung von glänzenden Platinüberzügen auf Glas, Porcellan, Steingut u. dergl. 43

4. Ueber Schwarzfärbung der zu Dachbedeckungen dienenden Zinkbleche 46

5. Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak 46

6. Wirksamstes Amalgam für Elektrisirmaschinen 47

Digitized by Google

Seite

7. Neue Bereitungsweise reinen Sauerstoffgases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur 48
8. Stahlfedern mit einem goldähnlichen Ueberzuge zu versehen 49
9. Einfaches Broncirungsverfahren 49
10. Bewährteste Mittel zur Entfernung verschiedener Flecke aus ungefärbten leinenen und baumwollenen Geweben . 50

VII. Ueber die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl. Von Prof. A. Bauer und Dr. E. Verson 50

VIII. Notizen.

1. Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre. Von Dr. Werner Schmid 60
2. Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf Anilin . . . 61
3. Das Canaüba-Wachs 62
4. Nachträgliche Bemerkung zur Abhandlung über Schwefelkalium-Schwefeleisen. Von K. Preiss. 64

Zweites Heft.

IX. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

20. Einige Versuche über die Salze der Ceritbasen. Von H. Zschiesche 65

X. Ueber die Oxydationsproducte des Paraffins 101

XI. Die Isolirung des Sulfocarbonyl-Harnstoffs 103

XII. Einwirkung des Natriums auf Valerianäther 106

XIII. Einwirkung von unterchloriger Säure auf ein Gemisch von Jod und Essigsäureanhydrid 108

XIV. Ueber quantitative Bestimmung des Kupfers im Niederschlage durch Schwefelwasserstoff. Von Emil Ulrici 110

XV. Notizen.

1. Vermischte Mittheilungen 113
2. Zur Kenntniss der Balata. Von A. Sperlich 117
3. Ueber die Pectontheorien und die Aufsaugung der eiweissartigen Substanzen 119
4. Ueber das Jodbenzyl 119
5. Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen 119

Digitized by Google

Seite
6. Krappfarbstoff 120
7. Ueber einen neuen Farbstoff Xylindein 120
8. Einige Reactionen, bei denen Kohlenoxychlorür entsteht 122
9. Vorkommen von phosphorsauren Salzen in der Faser, Frucht etc. der Baumwolle 122
10. Ueber eine neue Chrom-Essigsäure-Verbindung . . . 124
11. Ueber eine neue Entstehung des Octylalkohols . . . 124
12. Ueber die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser 125
13. Ueber eine neue Platinverbindung 126
14. Ueber Zimmtsäure-Benzyläther 127

Drittes Heft.

XV. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fergusonits. Von R. Hermann 129
XVI. Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Samarskits, sowie Bemerkungen über die chemische Constitution der Verbindungen der Niobmetalle. Von R. Hermann.
1. Ueber die Zusammensetzung des Samarskits 139
XVII. Mineralogisch-chemische Mittheilungen. Von Professor F. v. Kobell.
1. Ueber das Wasser der Hydrosilicate 159
2. Ueber den Aspidolith, ein Glied aus der Biotit- und Phlogopit-Gruppe 165
3. Ueber einen Paragonit von Virgenthal in Tyrol . . . 167
XVIII. Directe Umwandlung des Sumpfgases in höher condensirte Kohlenwasserstoffe. Von M. Berthelot 169
XIX. Hydrüre der Kohlenwasserstoffe. Reihe des Styrolen. Von M. Berthelot 173
XX. Ueber Atractylsäure und deren Salze 181
XXI. Ueber eine dem Borneokampher homologe Verbindung . 182
XXII. Notizen.
1. Neue Bildung von Allylalkohol 183
2. Ueber Allylbromür 185
3. Einwirkung von Jod auf einige Schwefelverbindungen 186

Digitized by Google

Seite
4. Ueber Oxydation von Kohlenwasserstoffen 186
5. Zur Verwerthung des Chromalauns 187
6. Naphtalin und Anthracen (Paranaphtalin) 188
7. Neue Synthese des Phenols 189
8. Ueber den Hartit von Oberdorf und den angrenzenden Gebieten von Voitsberg und Köflach in Steiermark . 189
9. Kresylpurpursäure 190
10. Aminamide der Fettsäurereihe 191

Viertes Heft.

XXIII. Analyse des Tönnissteiner Heilbrunnens und des Tönnissteiner Stahlbrunnens im Brohl-Thale. Von Dr. R. Fresenius.
1. Der Tönnissteiner Heilbrunnen 193
2. Der Tönnissteiner Stahlbrunnen 200
XXIV. Chemische Untersuchung des Lamscheider Mineral-Brunnens. Von Dr. R. Fresenius 206
XXV. Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure. Von Prof. Dr. H. Ritthausen . . . 218
XXVI. Asparaginsäure als Zersetzungsproduct thierischer Proteïnstoffe etc. Von Dr. W. Kreusler 240
XXVII. Ueber Jodsilicium und Siliciumjodoform 245
XXVIII. Ueber ein Oxychlorür des Siliciums 247
XXIX. Einwirkung organischer Säuren auf die Nitrile der Fettsäure-Reihe 249
XXX. Notizen.
1. Ueber einige neue Producte aus dem amerikanischen Petroleum 251
2. Modification des Verfahrens mittelst Baryt aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff zu bereiten . . . 252
3. Zur Darstellung des Strontiums 253
4. Ueber die Dichte der Dämpfe des Calomel. Von Debray 254
5. Die im Saft der Melonen enthaltenen Kohlenhydrate . 255
6. Chemische Analyse der Jodquelle zu Roy nächst Freistadt in Schlesien 255

Digitized by Google

Fünftes Heft.

Seite

XXXI. Ueber einige vom Gährungs-Propylalkohol abgeleitete Propylverbindungen. Von E. T. Chapman und M. H. Smith 257

XXXII. Ueber Amylbromid. Von E. T. Chapman und M. H. Smith 259

XXXIII. Ueber die Valenz des Natriums 260

XXXIV. Ueber die Derivate des Propans (Propylhydrids) . . 262

XXXV. Ueber die Farbstoffe der Gelbbeeren 265

XXXVI. Ueber einen neuen flüchtigen und zuckerartigen Körper in dem Kautschuk von Gabon 266

XXXVII. Ueber einige Eigenschaften der Cyansäure 269

XXXVIII. Vereinigung des freien Stickstoffs mit dem Acetylen; directe Synthese der Blausäure. Von M. Berthelot 272

XXXIX. Ueber die Urinylsäure, ein neues Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure. Von Dr. N. Sokoloff 277

XL. Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali. Von L. Barth . . 283

XLI. Ueber den Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen analoge Cyandoppelsalze 287

XLII. Ueber Legirungen von Kupfer und Zinn 289

XLIII. Brocat-Krystallfarben aus Glimmer. Von Dr. Carl Otokar Cech in Prag 291

XLIV. Ueber Rufigallussäure. Von Dr. Julius Löwe . . 296

XLV. Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther. Von A. W. Hofmann 301

XLVI. Ueber den Perubalsam. Von J. Kachler 307

XLVII. Ueber Aethyleneisenchlorür. Von J. Kachler . . 315

XLVIII. Notizen.

1. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure 317
2. Eine neue Methode zur Bildung von Weinsäuredoppelsalzen 319
3. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor 319

Digitized by Google

Sechstes Heft.

Seite

XLIX. Ein Beitrag zur chemischen Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben. Von W. Stein 321

L. Mineralogische Studien. Von Dr. K. Haushofer.

1. Meteoreisen von der Collina di Brianza 328

2. Meteorit von Cranbourne, Australien 330

LI. Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Benzol. Von Dr. E. Carstanjen 331

LII. Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs. Von C. Rammelsberg 334

LIII. Ueber das Verhalten der jodsauren und überjodsauren Salze in der Hitze, und die Bildung der letzteren aus Jodüren durch Superoxyde. Von C. Rammelsberg . 353

LIV. Ueber Bildung und einige Reactionen der Perjodate. Von J. Philipp 365

LV. Ueber die Chrysophansäure. Von Dr. Friedrich Rochleder 374

LVI. Notizen.

1. Ueber das Toluylendiamin 381

2. Ueber ein neues Pyrometer 382

3. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Doppelt-Chlorkohlenstoff 383

4. Neue Synthese der Naphtalincarboxylsäure 384

Siebentes Heft.

LVII. Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* Borkh. Von Dr. Friedrich Rochleder 385

LVIII. Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins. Von L. Barth 405

LIX. Ueber die Sulfoxybenzoësäure. Von Carl Senhofer . 410

LX. Beiträge zur Kenntniss des Methylaldehyds. Von A. W. Hofmann 414

LXI. Synthese aromatischer Säuren. Von Ad. Würtz . . . 424

LXII. Ueber den Stickstoffverlust bei der Runkelrübenzuckerfabrikation. Von Ad. Renard 427

Digitized by Google

Seite

LXIII. Ueber die Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs. Von P. Hautefeuille . . . 429

LXIV. Ueber den normalen Butylalkohol. Von Ad. Lieben und A. Rossi 432

LXV. Ueber die Acetylderivate des Inulins. Von Ferrouillat und Savigny 434

LXVI. Ueber die Synthese von Glykosiden. Von P. Schützenberger 436

LXVII. Ueber das Wachsthum des Tabaks bei gehemmter Transpiration. Von Th. Schlösing 438

LXVIII. Ueber den Einfluss künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen. Von Ed. Prillieux 441

LXIX. Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in der Krappwurzel. Von W. Stein 444

LXX. Notizen.

1. Ueber Phenetolsulfosäuren und einige Salze derselben 447
2. Ueber die Alkoholgährung durch die Mikrozyma der Leber 447

Achtes Heft.

LXXI. Chemische Mittheilungen. Von A. W. Hofmann.

1. Ueber das Naphtalinroth 449
2. Ueber das Xylidinroth 455
3. Zur Kenntniss der isomeren Xylidine 456
4. Zur Kenntniss des Chrysanilins 458
5. Ueber die chemische Natur des Anilingrüns 462

LXXII. Ueber die chemische Constitution des Pyroxylins. Von Dr. Wilh. Fried. Gintl 478

LXXIII. Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür 486

LXXIV. Notiz über „von Pettenkofer's" Methode der Kohlensäurebestimmung. Von Dr. J. Gottlieb 488

LXXV. Laxmannit, ein neues Mineral von Beresowsk. Von A. E. Nordenskjöld 491

LXXVI. Ueber die Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grossen Städten. Von G. Magnus 496

Digitized by Google

Seite

LXXVII. Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zeigend. Von H. Kolbe 500

LXXVIII. Notizen.

1. Ueber die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre 503
2. Ueber den chemischen Vorgang bei der Aetherification mit Salzsäure. Von Friedel 504
3. Verhalten des Chondrins zu Schwefelsäure und Barythydrat 506
4. Ueber das Propylamin 506
5. Synthese des Crotonaldehyds 507
6. Ueber kohlensaures Phenol. Von Th. Kempf . . 508

Digitized by Google

I.

Die Symbole für die Atomgewichte der unzerlegten Körper

sind in den Aufsätzen der verschiedenen Chemiker in der gegenwärtigen Uebergangsperiode so leicht missverständlich oder wenigstens nur dann unzweideutig, wenn vor jedem Aufsatz der Standpunkt des Schreibenden hervorgehoben wird, dass wir uns entschlossen haben, von jetzt an in allen Mittheilungen, die wir von den verschiedensten Seiten her selbst entlehnen, die Symbole nur in einem bestimmten Sinne zu gebrauchen. Die Bedeutung derselben in Atomgewichten ist nachstehend verzeichnet.

Zu diesem Zweck ist natürlich in manchen Aufsätzen, die sich der älteren Bezeichnungsweise bedienen, die Umsetzung in unsere Atomgewichte erforderlich. Wir glauben aber dadurch gegen die Vff. solcher Schriftstücke keinen tadelnswerthen Verstoss zu begehen, unseren Lesern dagegen, auch wenn sie selbst noch der älteren Anschauungsweise huldigen, eine grosse Erleichterung zu verschaffen.

Aber die Originalaufsätze, die uns von Anhängern der Berzelius'schen Atomgewichte mit deren Symbolen zugehen, sind wir anzutasten nicht berechtigt und lassen sie unverändert abdrucken, werden jedoch durch eine Anmerkung vor dem Text dem Leser dies bemerklich machen.

Bisher haben wir uns vermittelst Durchstreichens gewisser Symbole, z. B. des O und C, in denen $\ddot{O} = 16$ und $\ddot{C} = 12$ war, an die älteren Atomgewichte anzulehnen bestrebt, nicht unbewusst der Misslichkeit dieses Auskunftsmittels in seinen Folgerungen. Wenn von jetzt an solche durchstrichene Symbole auftreten — und warum sollte man

Digitized by Google

auf sie in manchen bequemen Fällen verzichten? — so bedeuten sie das Doppelatom der neuen Atomgewichte.

Den von jetzt an gebrauchten Symbolen, alphabetisch geordnet, entsprechen folgende Atomzahlen:

H = 1.

Aluminium	Al	= 27,3
Antimon	Sb	= 120,3
Arsen	As	= 75,0
Baryum	Ba	= 137,2
Beryllium	Be	= 14,0
Blei	Pb	= 207,0
Bor	B	= 11,0
Brom	Br	= 80,0
Cadmium	Cd	= 112,0
Cäsium	Cs	= 133,0
Calcium	Ca	= 40,0
Cer	Ce	= 92,0
Chlor	Cl	= 35,5
Chrom	Cr	= 52,5
Didym	Di	= 96,8
Eisen	Fe	= 56,0
Erbium	Er	= 102,6
Fluor	F	= 19,0
Gold	Au	= 196,7
Jod	J	= 127,0
Indium	In	= 72,0
Iridium	Ir	= 198,0
Kalium	K	= 39,0
Kiesel	Si	= 28,5
Kobalt	Co	= 60,0
Kohlenstoff	C	= 12,0
Kupfer	Cu	= 63,3
Lanthan	La	= 92,8
Lithium	Li	= 7,0
Magnesium	Mg	= 24,0
Mangan	Mn	= 55,0
Molybdän	Mo	= 96,0
Natrium	Na	= 23,0

Digitized by Google

Nickel	Ni	= 58,0
Niob	Nb	= 94,0
Osmium	Os	= 200,0
Palladium	Pd	= 106,5
Phosphor	P	= 31,0
Platin	Pt	= 197,9
Quecksilber	Hg	= 200,0
Rhodium	Rh	= 104,4
Rubidium	Rb	= 85,5
Ruthenium	Ru	= 104,4
Sauerstoff	O	= 16,0
Schwefel	S	= 32,0
Selen	Se	= 78,8
Silber	Ag	= 108,0
Stickstoff	N	= 14,0
Strontian	Sr	= 87,5
Tantal	Ta	= 182,0
Tellur	Te	= 128,3
Thallium	Tl	= 204,0
Thorium	Th	= 231,4
Titan	Ti	= 50,0
Uran	U	= 118,8
Vanadin	V	= 137,0
Wasserstoff	H	= 1
Wismuth	Bi	= 208,0
Wolfram	W	= 184,0
Yttrium	Y	= 61,7
Zink	Zn	= 65,0
Zinn	Sn	= 116,0
Zirkonium	Zr	= 90,0.

D. Red.

Digitized by Google

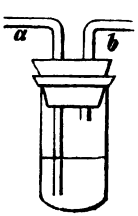
II.

Neue chemische Wirkungen durch das Licht.

J. Tyndall theilt Versuche über die Einwirkung des Lichts auf mehrere chemische Verbindungen mit, in denen bemerkenswerthe Erscheinungen beschrieben sind, welche die Veränderung der chemischen Natur des untersuchten Stoffs andeuten; doch hat sich der Vf. auf Ermittelung der Qualität und des Maasses dieser Veränderung nicht näher eingelassen (Proceed. Roy. Soc. **17**, No. 105, p. 92). Vielleicht gelingt es den Chemikern auf diesem Wege eine werthvolle Methode zur Analyse in die Hände zu bekommen.

Der Vf. operirte sowohl mit dem Licht der elektrischen Lampe wie mit Sonnenlicht und zwar in folgender Weise:

Die auf die Wirkung des Lichts zu prüfende Substanz wurde gasförmig in das (2,8 Fuss lange und 2,5 Zoll weite) Untersuchungs-Glasrohr, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung stand, meistens mit reiner und trockner atmosphärischer Luft, bisweilen auch mit einem anderen Gas gemischt eintreten gelassen und der Lichtstrahl in der Richtung der Längsaxe des Rohrs hindurch geleitet. Die beiden Enden des Rohrs waren in einigen Versuchen mit Platten von Steinsalz, in anderen mit solchen von Glas verschlossen. Bis jetzt hat der Vf. lauter flüssige Verbindungen untersucht, durch welche der Luftstrom passirte und sich mit deren Dampf belud, bevor er ins Untersuchungsrohr eintrat. Wenn das letztere evacuirt war, öffnete man den Hahn, welcher zu den Reinigungsapparaten der Luft führte und liess vorsichtig Luft zutreten, welche dann durch das Rohr *a* in die Flüssigkeit eintrat und durch *b* in das evacuirte Rohr entwich.



Bei den Versuchen mit Sonnenlicht wurde das Untersuchungsrohr mit den Gasen gefüllt, in schwarzes Tuch gewickelt, in das Zimmer gebracht, in welchem ein Sonnenstrahl durch eine grosse planconvexe Linse gehend einen schönen Lichtkegel bildete.

Digitized by Google

Die Wirkung des elektrischen und Sonnenlichts war anscheinend dieselbe.

Die untersuchten Verbindungen waren: salpetrigsaurer Amyläther (Siedepunkt 91—96° C.), Jodallyl (Siedepunkt 101° C.), Isopropyljodid, wässrige Brom-, Chlor- und Jod-Wasserstoffsäure.

Sobald die Einwirkung des Lichts Platz griff, welches in Folge des Durchgangs durch Alaunlösung und die dicke Biconvexlinse der elektrischen Lampe kalt war, bemerkte man die Entstehung von Nebeln der mannigfaltigsten Gestalten und je nach der Natur der Substanz von verschiedenen Farben, unter denen Blau die allgemeinste war. In mehreren Fällen trat nachweisbare chemische Zersetzung ein, in allen Fällen aber war die Anwesenheit des fremden Gases (Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff) von keinem Einfluss. Wir wollen das ganze Detail der wunderlichen, zum Theil das Auge des Beobachters entzückenden Nebelgestalten nicht wiedergeben, sondern überlassen es dem Leser, die Beschreibung im Original nachzusehen. Aber einige der Phänomene sind hervorzuheben und die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche der Vf. daraus zieht.

Beim salpetrigsauren Amyl war die vor sich gehende Zersetzung augenscheinlich. Es mischten sich die braunen Dämpfe der salpetrigen Säure mit den Nebeln und das ohne Zweifel dabei entstehende salpetersaure Amyl schlug sich als weniger flüchtig in Gestalt flüssiger Kügelchen längs des Strahlenbündels nieder.

Beim Jodallyl trat ebenfalls Zersetzung ein, denn man konnte bei geeigneter Stellung des Lichts die Purpurfarbe des Jods deutlich wahrnehmen. Die Nebelsäule war von ausnehmender Schönheit und ganz anderer Form, als beim vorigen.

Das Isopropyljodid zeigte besonders bizarre Nebelgestalten, die durch das frei gewordene Jod eine gesättigte Malvenfarbe besassen.

Die drei Wasserstoffsäuren boten eine gewisse Familienähnlichkeit in der Gestalt ihrer Nebel dar, wenigstens im Beginn der Lichtwirkung, aber später unterschieden sie sich und unter ihnen bot die Jodwasserstoffsäure die lebhaftesten Far-

Digitized by Google

ben (Grün und Carmoisinroth) und die wechselndsten Nebelgestalten dar. Zersetzung scheint der Vf. bei keiner bemerkt zu haben.

Wenn verschieden gefärbte Gläser zwischen den Lichtstrahl und das Untersuchungsrohr eingeschaltet wurden, so ergab sich bei Roth und Gelb eine Schwächung, bei Blau eine Verstärkung der Lichtwirkung. Die Beobachtungen in der mit salpetrigsaurem Amyl gefüllten Röhre führten nun zu dem Schluss, dass das Gas einer Substanz dieselben Strahlen vorzugsweise absorbirt wie die flüssige Substanz. Denn man sah die Einwirkung des Lichts im Rohr nur eine gewisse kleine Strecke hinter dem Eintritt des Bündels vor sich gehen, weiter hinten nicht; drehte man das Rohr um, so trat auch in diesem hinteren Theil die Wirkung auf das salpetrigsaure Amyl in die Erscheinung. Der flüssige Amyläther aber ist gelb gefärbt, also absorbiren seine Dämpfe eben so vorzugsweise das Blau und durch dieses wird die auffällige Wirkung erzeugt.

Die Frage: welches ist der wirkliche Vorgang bei der Absorption und wo liegt ihr Sitz? beantwortet der Vf. dahin: die aufgefangenen Lichtwellen übertragen ihre Bewegung nicht an das Molekül, sondern an die Zusammensetzungsbestandtheile desselben, an die Atome, insofern das Molekül ein Complex von Atomen ist. Denn wenn das Molekül als Ganzes absorbirend wirkte, so wäre es sonderbar, dass es fortführe, Wellen von derselben Oscillationsdauer auch noch zu afficiren, nachdem es aus dem gasigen in den flüssigen Zustand übergegangen. Ausserdem spricht die Zersetzung der genannten Aether dafür, dass die Absorption innerhalb des Moleküls vor sich geht. Es ist wahrscheinlich der Synchronismus der Schwingungen eines Bestandtheils des Moleküls mit denen der einfallenden Strahlen, welcher die Amplitude der ersteren bis zur Zerreissung des Bandes zwischen den Theilen des Moleküls vergrössert.

Wahrscheinlich wird das flüssige salpetrigsaure Amyl ebenfalls durch das Licht zersetzt, aber jedenfalls, wenn so, nur überaus langsam, wie directe Versuche lehrten.

Dass die Schwingungen in flüssiger Substanz synchron

Digitized by Google

sind mit denen derselben gasigen, zeigte der Versuch, dass der Lichtstrahl, welcher durch flüssige Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure gegangen war, die gasige nicht afficirte, dagegen wenn er durch blosses Wasser gegangen, wohl. Und diese Thatsache spricht auch dafür, dass die Atome des Molekülś und nicht das Molekül selbst der Sitz für die Absorption sind.

III.

Ueber die latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und einiger anderen Substanzen.

Die Abweichung von der Zahl der Gasvolumina, welche mehrere zusammengesetzte Körper bei ihrer Verflüchtigung zeigen, indem sie nicht 4 (auf Aequivalente bezogen) oder 2 (auf Atome bezogen) Volumina einnehmen, hat man bekanntlich durch die Thatsache erklärt, dass derartige Körper bei der hohen Temperatur sich partiell in ihre Zusammensetzungsbestandtheile zerlegen (sich dissociiren, wie Deville sagt). Unter diesen schon experimentell geprüften Körpern befindet sich der Salmiak an erster Stelle mit jener Anomalie, und doch hat Deville für ihn die Annahme der Dissociation verworfen, weil er beobachtete, dass bei der angenommenen Zersetzungstemperatur (360°) das Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas, zusammentreffend, noch eine Temperaturerhöhung von 30° bewirken. Aber dies beweist höchstens eine partiale Verbindung beider Gase, nicht totale und dafür spricht, wie Wanklyn hervorhebt, die von Deville selbst gegebene Dichte bei 360° = 1,01. Denn diese hätte für 4 Vol. = 0,923 sein müssen, für 2 Vol. = 1,845. Es lehrt also Deville's Versuch nur, dass von den zusammentreffenden Gasen bei 360° sich 16 p.C. verdichteten (zu 2 Vol.) und 84 p.C. unverbunden blieben. Dazu würde auch die entwickelte Wärmemenge passen.

Um nun über diese Zweifel rücksichtlich der Zersetzung des Salmiaks auf anderem experimentellen Wege Aufschluss

Digitized by Google

zu erhalten, hat Marignac (Arch. des scienc. de la Bibl. univers. Novbr. 1868) diesen in der latenten Verflüchtigungswärme desselben finden zu müssen geglaubt. Und zwar auf Grund folgender Betrachtung: wenn die Verflüchtigung einfach auf der Aenderung des Aggregatzustandes beruht, so wird sie nur eine solche Menge Wärme nöthig haben, wie andere zusammengesetze Körper für den gleichen Vorgang; ist sie aber von einer grösseren oder geringeren Zersetzung begleitet, so wird sie eine weit grössere Menge Wärme in Anspruch nehmen, wenig verschieden von der Verbindungswärme des Ammoniaks mit dem Chlorwasserstoff.

Die Versuche boten in dem fraglichen Fall ganz besondere Schwierigkeiten, man konnte begreiflicher Weise hier nicht in der sonst üblichen Weise mit dem Calorimeter operiren und der sinnreiche Vf. musste sich schliesslich mit einer ziemlich rohen Methode begnügen, die zu seinem eignen Leidwesen so mancherlei handgreifliche Fehlerquellen einschloss, dass diese die bekannten durch Berechnung eliminirbaren zum Theil weit überwogen. Inzwischen Alles in Allem erwogen, meint der Vf. doch das Resultat seiner Experimente dahin aussprechen zu können, dass der *Salmiak bei seiner Verflüchtigung grösstentheils sich in seine näheren Bestandtheile zerlegt.*

Indem wir bezüglich der Einzelnheiten den Leser auf das Original verweisen, geben wir nur im Grossen und Ganzen den Gang des experimentellen Verfahrens an.

In einen massiven Gusseisencylinder von 12 Cm. Höhe und 10 Cm. Durchmesser waren symmetrisch um die Axe 3 Löcher gebohrt von je 3 Cm. Durchmesser und 9 Cm. Tiefe. Dieser Cylinder wurde zur Rothgluth erhitzt und seine Erkaltung stets zwischen bestimmten Grenzen, nämlich 500—420° und 380—300° beobachtet, indem der Cylinder bis zu seiner Oberfläche sich in einem doppelrandigen Eisenkasten befand. Das eine der Löcher nahm ein Luftthermometer auf, die beiden anderen silberne Röhren in Form der Reagensgläser, welche den Raum der Löcher fast genau ausfüllten. Da ihr Rand umgelegt war, konnten sie durch geeignete Vorrichtungen mehr oder weniger tief eingesenkt werden. In diese Silberröhren brachte man nun in eine den zum Versuch die-

Digitized by Google

nenden Salmiak, in die andere Wasser. Letzteres nämlich diente zum Vergleich. Jede der beiden Substanzen war vor dem Versuch gewogen und nach Beendigung wurde ihr Gewichtsverlust ermittelt. Zu anderen Versuchen, welche später mit Calomel, arseniger Säure, Sublimat, Quecksilber und concentrirter Schwefelsäure gemacht wurden, bediente sich der Vf. Glasröhren, welche in die silbernen eingestellt waren.

Die Rechnung für die Verflüchtigungswärme c setzt sich nun zusammen aus der Erkaltungsgeschwindigkeit v multiplicirt mit der Grösse $(t—t')$. In letzterer bedeutet t die Zeit, welche der Apparat allein zur Abkühlung durch äussere Bedingungen von 500° auf 420° nöthig hat (eine durch besondere Versuche ermittelte Grösse) und t' bedeutet die Zeit in den Versuchen mit Salmiak. Es ist also die Abkühlungsgeschwindigkeit $v = \frac{c}{t—t'}$, ermittelt durch die Versuche mit Wasser.

Die Versuche mit arseniger Säure sind werthlos, weil sie bei 500° auffallender Weise schmolz, ohne sich viel zu verflüchtigen. Die mit Calomel sind ebenfalls bedenklich, weil man ungewiss ist, ob die an der Oeffnung des Gefässes verdichtete Masse mit zurückzuwägen ist, oder nicht. Ueber die Dissociation des Calomels sind die Erfahrungen von Debray einerseits und Odling und Erlenmeyer andererseits ganz entgegengesetzt. Der Vf. neigt sich zu der Annahme der Letzteren, weil ein Goldblatt über der Oeffnung des Gefässes ein wenig amalgamirt wurde. Jedenfalls ist die Zerlegung nur eine sehr unbedeutende. Für das Schwefelsäurehydrat aber ist es höchst wahrscheinlich, wie schon Wanklyn und Robinson beobachteten, dass es beinahe vollständig zersetzt wird.

Digitized by Google

IV.

Ueber das Kaliumeisensulfid.

Von

K. Preis,

Assistent am Prager Polytechnikum.

Die Doppelverbindungen zwischen Schwefeleisen und den alkalischen Schwefelmetallen erregten schon zu wiederholten Malen das Interesse der Chemiker und gaben Veranlassung zur näheren Untersuchung über die Natur dieser Stoffe; dies insbesondere, als dieselben im Verlauf mancher technisch wichtigen Processe, z. B. der Schmelzoperation behufs der Gewinnung des gelben Blutlaugensalzes, der Darstellung von Soda nach der Le Blanc'schen Methode, eine mehr oder weniger active Rolle spielen. Von so mannigfachen Seiten aber auch Angaben über diesen Gegenstand zum Vorschein kamen, nie waren die Resultate übereinstimmend, besonders nie die auf Grund derselben aufgestellten Formeln mit einander in Einklang zu bringen. Die Ursache lässt sich leicht herausfinden, wenn man erwägt, dass einerseits die Schlüsse blos auf Grund vereinzelter Reactionen gezogen wurden und in dieser Richtung mehrfache Deutungen zulässig blieben, andererseits bis jetzt das Material zur Untersuchung in Form einfach geschmolzener Massen vorlag, also ohne jegliches Kriterium der Reinheit und Homogenität.

Was speciell die Kaliumverbindung betrifft, welche allein in der vorliegenden Abhandlung den Gegenstand der Besprechung bilden soll, so beschreibt eine solche schon Berthier als einen schwarzen, halbgeflossenen Körper, ohne aber auch nur irgendwelche Andeutung über dessen Zusammensetzung zu geben. Nach ihm waren es noch Rose, Nöllner und Reinhold Hoffmann, welche vereinzelte Angaben über diese Substanz mittheilten. Ersterer erhielt beim Behandeln einer Lösung von eisensaurem Kali mit Schwefelwasserstoff eine grüne Flüssigkeit, deren Färbung er von der Entstehung eines Schwefeleisenkaliums herleitete und für welches er auf Grund dieser Reaction die dem eisensauren Kali correspon-

Digitized by Google

dirende Formel, KS,FeS_3, als die wahrscheinliche hinstellte. Nöllner und R. Hoffmann constatiren übereinstimmend die Bildung dieses Doppelsulfides bei der Fabrication des gelben Blutlaugensalzes und letzterer glaubt ihm die Zusammensetzung, KS,FeS, beilegen zu können, weil die Zersetzung desselben mittelst Säuren unter blosser Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Abscheidung von Schwefel erfolgt; sonst wird er als ein voluminöser, schwärzlicher Niederschlag beschrieben, in kochendem Wasser mit grüner Farbe löslich, der seiner näheren Untersuchung durch die ungemein leichte Oxydirbarkeit bedeutende Schwierigkeiten in den Weg legt.

Mich bewog zur wiederholten Bearbeitung dieses Gegenstandes der Umstand, dass es mir gelungen, ein solches Doppelsalz im krystallisirten Zustande darzustellen. Das erste Product dieser Art, also ein krystallisirtes Kaliumeisensulfid, erhielt ich bei gelegentlicher Bereitung von Rhodankalium nach Liebig's Methode. Die nach diesem Verfahren erhaltene und erkaltete Schmelze zeigte schon auf der Oberfläche eine ganz deutlich krystallinische Structur, indem die Masse von zahlreichen, halbmetallischglänzenden, zarten Prismen durchsetzt erschien, welche nach dem Auslaugen mit Weingeist und Wasser auch wirklich in Form prächtig schillernder, nadelförmiger Individuen zurückblieben. Von der in den chemischen Werken allgemein vertretenen Ansicht ausgehend, dass dieser Rückstand aus Schwefeleisen bestehe, unterwarf ich behufs der Bestimmung des Aequivalentverhältnisses beider darin enthaltenen Elemente dieselben sogleich der quantitativen Analyse, ohne mich früher zu überzeugen, ob darin wirklich kein anderer Stoff ausser Schwefel und Eisen vorhanden sei. Nach Beendigung der Untersuchung ergab sich aber ein so bedeutender Verlust, dass die Ursache desselben in etwas anderem als den blossen Fehlerquellen der Analyse gesucht werden musste. Eine darauf folgende qualitative Untersuchung der Substanz ergab, dass ausser Schwefel und Eisen auch Kalium einen wesentlichen Bestandtheil derselben ausmache. Zwei neuerdings angestellte quantitative Bestimmungen des Rückstandes verschiedener Operationen führten trotzdem zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Der Grund

Digitized by Google

dieser Verschiedenheit in der Zusammensetzung wurde hier bald bei Zuhülfenahme des Mikroskops erkannt; zwischen den einzelnen, wohl ausgebildeten, stark glänzenden Kryställchen wurden nämlich schon bei schwacher Vergrösserung Partien eines schwarzen, amorphen, glanzlosen Stoffes eingelagert gefunden. Mein Hauptaugenmerk war nun darauf gerichtet, die krystallisirte Substanz isolirt von der anderen zu erhalten. Eine versuchte Trennung durch Schlemmen gelang nur theilweise, obschon sich die Krystalle bedeutend schneller zu Boden setzen als die amorphen, mehr pulverförmigen Theilchen; auch bei Anwendung verschiedener chemischer Mittel wollte mir eine vollständige Isolirung der Kryställchen nicht gelingen.

Nach diesen misslungenen Versuchen musste ich mich nach einer anderen Darstellungsweise des Kaliumeisensulfids umsehen und schlug den nächstliegenden Weg ein, dasselbe direct durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile, resp. Schwefel, Eisen und Kalium in Form von Potasche zu bereiten. Durch mannigfache Abänderung der Gewichtsverhältnisse der einzelnen, angewendeten Substanzen und der beim Schmelzen angewendeten Temperatur gelangte ich schliesslich dazu, ein Präparat zu erzielen, welches constante Zusammensetzung besass und auch unter dem Mikroskop sich als vollkommen gleichartig erwies; auch in Betreff einiger anderer Eigenschaften, insbesondere Löslichkeit in Wasser und Oxydationsvermögen an der Luft, zeigte es bedeutende Abweichungen von den früher erhaltenen Producten. Dies letzterhaltene Präparat soll nun vorerst besprochen werden.

Behufs der Darstellung dieser Substanz werden 5 Gewichtstheile Schwefel, 5 Th. kohlensaures Kali und 1 Th. Eisen (als durch Wasserstoff reducirtes Eisen oder *ferrum limatum*) innig gemengt und in einem bedeckten Tiegel einer langsam steigenden Hitze ausgesetzt; nachdem die erste heftige Reaction beendigt ist, wobei ein starkes Aufschäumen stattfindet, weshalb die Schmelzgefässe nur bis zur Hälfte mit dem Gemische gefüllt sein dürfen, und die Masse ruhig fliesst, verstärkt man das Feuer und erhält durch etwa eine Stunde helle Rothgluth. Von der hinreichend hohen Temperatur ist

Digitized by Google

überhaupt das ganze Gelingen der Operation abhängig; nur wenn genug starkes Feuer gegeben wurde, erhält man ein Präparat, frei von der amorphen Substanz. Sodann lässt man langsam abkühlen, weicht die halbmetallisch glänzende, oft messinggelb gefärbte Schmelze mit Wasser auf und befreit den unlöslichen Rückstand von den löslichen Theilen vorerst durch Decantiren und schliesslich durch Auswaschen auf dem Filter.

Schon beim Decantiren kann man entscheiden, ob die Darstellung gelungen ist oder nicht. Im ersteren Falle klärt sich nämlich die mit dem Rückstande aufgerührte Flüssigkeit sehr rasch, binnen einigen Minuten und bleibt dabei farblos, höchstens gelblich gefärbt von aufgelöstem Kaliumpolysulfid; im anderen Falle nimmt das vollständige Absetzen Stunden, ja oft Tage in Anspruch und färbt sich das Waschwasser dabei mehr oder weniger grün.

Bei dem nachherigen Pressen zwischen Fliesspapier und möglichst raschem Trocknen bei 100° oxydirt sich die bei hinreichend hoher Temperatur erzielte Substanz nicht oder nur sehr schwach, wogegen die bei geringer Hitze gebildete sich während dieser Operationen braungelb färbt und durch die oxydirende Wirkung der Luft den Glanz verliert.

Dasselbe krystallisirte Product kann durch ähnliche Behandlung eines Gemenges von schwefelsaurem Kali, Eisen, Schwefel und Kohle erhalten werden.

Das so erhaltene Kaliumeisensulfid bildet nadelförmige Kryställchen von bis 5 Mm. Länge und starkem halbmetallischen Glanz, röthlich violett gefärbt mit einem Stich ins Gelbliche, in dieser Richtung überhaupt stark an das krystallisirte übermangansaure Kali erinnernd; unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Individuen als platte, vierseitige, oft untereinander der Länge nach verwachsene Prismen mit geraden Enden.

Für das specifische Gewicht, dieses mittelst eines Pyknometers ermittelt, ist als Durchschnittszahl mehrerer Bestimmungen 2,563 gefunden worden.

Behufs der qualitativen Analyse wurde das Sulfid in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit rother, rauchen-

Digitized by Google

der Salpetersäure behandelt und aus der Lösung der Schwefel als schwefelsaurer Baryt, das Eisen als Hydrat gefällt, das Kalium theils als schwefelsaures Kali, theils nach vorherigem Ueberführen in Kieselfluorkalium durch Titriren mit Natronlauge bestimmt. Die Resultate dreier Analysen (von Producten verschiedener Darstellungen) sind folgende:

	I.	II.	III.	Mittel	Ber.
Schwefel	40,24	39,88	39,57	39,90	40,25
Eisen	35,56	35,26	35,21	35,34	35,22
Kalium	24,04	24,18	24,26	24,16	24,53
				99,40	100,00

Die Zahlen stimmen am besten mit der empirischen Formel, KFe_2S_4, überein; die rationelle Formel scheint $KS.Fe_2S_3$ zu sein.

Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Röhre verändert sich das Sulfid nicht; bei Luftzutritt erhitzt, verliert es aber den Glanz und wird roth durch gebildetes Eisenoxyd. An trockener Luft aufbewahrt verändert es sich nicht, wogegen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit das schöne Aussehen bald verloren geht.

In Wasser, sowohl kaltem als auch kochendem, ist die Verbindung *unlöslich;* von verdünnten Säuren wird dieselbe zwar anfangs heftig angegriffen, nach einiger Zeit hört aber die Einwirkung fast vollständig auf. Concentrirte Salzsäure zersetzt sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Beim Kochen mit Lösungen von Alkalien, kohlensauren und Schwefelalkalien, erfolgt keine Veränderung. Beim Digeriren mit einer Lösung von Cyankalium in gelinder Wärme wird dieses in Ferrocyankalium übergeführt (nebenbei bildet sich auch etwas Schwefelcyankalium); nebstdem ist in der Flüssigkeit Schwefelkalium enthalten, während der Niederschlag schliesslich blos aus Schwefeleisen besteht.

Behandelt man das beschriebene Schwefeleisenkalium mit einer kochenden Lösung von schwefligsaurem Natron, so verliert es seine krystallinische Beschaffenheit, wird voluminös, schleimig und ist in diesem Zustande so leicht oxydirbar, dass bei gewöhnlichem Operiren nach dem Auswaschen

Digitized by Google

und Trocknen eine schon zum grössten Theile durch den Sauerstoff der Luft veränderte Substanz resultirt. Dies neue Umwandlungsproduct hat ausserdem die Eigenschaft, in Wasser mit grüner Farbe löslich zu sein. Das Schwefligsäuresalz wandelt sich bei der erwähnten Operation theilweise in Unterschwefligsäuresalz um. Dieser letzte Process kann uns einen Anhaltspunkt bieten zur näheren Erkenntniss der Natur des amorphen Stoffs, welcher dem krystallisirten Sulfid beigemengt ist, wenn die Temperatur bei der Bereitung nicht hinreichend hoch und genug lang andauernd war; derartige Producte sind nämlich ebenfalls voluminös, setzen sich aus der Flüssigkeit schwer ab, färben kochendes Wasser, manchmal auch schon in der Kälte, grün und oxydiren sich an der Luft ungemein rasch. Die obige Umwandlung des schwefligsauren Natrons in unterschwefligsaures erfolgt auf Unkosten des Fe_2S_3, welches 1 Aeq. Schwefel abgiebt, so dass der Rückstand als eine Verbindung von Einfach-Schwefelkalium mit Einfach-Schwefeleisen angesehen werden kann; hieraus lässt sich leicht schliessen, dass der erwähnte nicht krystallisirte Bestandtheil einzelner früherer Bereitungen zwar auch ein Kaliumeisensulfid sei, welches aber nicht Fe_2S_3, sondern FeS mit KS gebunden enthält und in variirender Menge dem $KS.Fe_2S_3$ beigemengt, eine wechselnde Zusammensetzung derartiger Producte bedingen muss.

Im Allgemeinen bildet sich um so mehr des krystallisirten Sulfids, je höher die Temperatur, um so mehr des amorphen, je niedriger dieselbe bei der Darstellung des Präparats gehalten wurde.

Dass beim Schmelzprocesse behufs der Fabrikation von gelbem Blutlaugensalz alle Bedingungen zur Bildung von Kaliumeisensulfiden gegeben sind, ist leicht ersichtlich und deren factische Bildung dabei auch längst ausser allem Zweifel gesetzt. Auf eine Erscheinung bei diesem Betriebe will ich aber noch speciell aufmerksam machen, weil sie mit den im Vorhergehenden entwickelten Thatsachen zusammenhängt. Die Rohlaugen, sogenannte Blutlaugen, sind je nach dem Schmelzgange lichter oder dunkler, resp. weingelb bis grün gefärbt, mehr oder weniger trübe, abgesehen von der dunk-

Digitized by Google

leren Färbung, welche dieselben überhaupt mit dem zunehmenden Alter annehmen. Die Ursache dieses Wechsels der Farbe und Klarheit der wässrigen Auszüge ist nach dem Gesagten in der wechselnden Bildung von löslichem oder unlöslichem Kaliumeisensulfid zu suchen. Sind die Laugen grünlich, dann hat sich neben letzterem auch das erstere gebildet, durch das schwierige Absetzen desselben bleiben sie trübe; die Temperatur im Ofen war während des Schmelzprocesses nicht hinreichend hoch, damit im Zusammenhange auch eine kleinere Ausbeute an Blutlaugensalz, indem uns die Praxis lehrt, dass die Schmelzhitze einen bedeutenden Factor in diesem Fabrikationszweige ausmacht. Bei schön weingelben, klaren Laugen hat sich blos unlösliches Doppelsulfid gebildet, die Ofentemperatur war hinreichend hoch, damit im Zusammenhange eine grössere Ausbeute an Salz. Aus eigener Erfahrung kann ich dies Verhältniss zwischen Laugenfärbung und Ausbeute nur bestätigen, natürlich vorausgesetzt, dass bei den anderen Operationen, als Auslaugen etc., unter sonst gleichen Umständen gearbeitet wurde.

Beim Zerschlagen der erkalteten aus dem Ofen gezogenen Schmelze hatte ich zeitweilig Gelegenheit, in den Poren derselben mittelst der Loupe kleine Partien einer Substanz zu beobachten, welche vollständig das Ansehen der von mir beschriebenen krystallisirten Verbindung besass.

Die Bildung des Schwefeleisenkaliums erklärt auch theilweise den Verlust an Kalisalzen, der sich in der Blutlaugensalzfabrikation ergiebt, indem der beim Auslaugen durch Cyankalium unzersetzt gebliebene Theil desselben das Kalium in unlöslicher Form zurückhält und somit in die Auslaugerückstände hinüberzieht; bei längerem Liegen der letzteren an der Luft wird die Verbindung durch Oxydation zersetzt, das Alkali in Form von Schwefelsäuresalz in Freiheit gesetzt und kann als solches mittelst Wasser ausgezogen werden.

Aehnlich den Kaliumsulfiden lassen sich auch krystallisirte Verbindungen der anderen Alkalimetalle, besonders des Natriums und Lithiums darstellen, obschon die Bereitung der unlöslichen Verbindungsform der letzteren grössere Schwierigkeiten darbietet, als dies bei dem betreffenden Kaliumsalz

Digitized by Google

der Fall ist; die näheren Berichte über diese Substanzen, sowie über die weiteren Verhältnisse der löslichen Doppelsulfide der Alkalimetalle und des Eisens im Allgemeinen behalte ich mir zu einer späteren Arbeit vor.

Prag, den 20. April 1869.

V.

Ueber die Proteïnstoffe des Hafers.

Von

Dr. W. Kreusler.

Die Proteïnkörper des Hafers sind bereits Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen, doch weichen die Angaben darüber erheblich von einander ab.

Norton*), der sich am ausführlichsten damit beschäftigte, glaubt in dem Hafer einen *besonderen* Proteïnkörper annehmen zu müssen, welchen Johnston mit dem Namen *Avenin* belegte. Das Avenin soll sich nach Norton dem Legumin ähnlich verhalten, während die Resultate seiner Analysen gegen die Identität beider Körper sprechen. Nächstdem führt Norton „Glutin" als einen Bestandtheil des Hafers auf**).

Die Untersuchungen Norton's geben kein ganz klares Bild von dem Sachverhalt. Die Analysen weichen erheblich von einander ab und diese, so wie die von Norton angewandten Darstellungsmethoden berechtigen zu dem Schluss, dass er es nicht mit scharf ausgeprägten Verbindungen, sondern mit Gemengen von wechselnder Zusammensetzung zu thun hatte.

Es wurden auch bereits Zweifel gegen die Existenz des Avenin erhoben oder man trug wenigstens Bedenken, dasselbe als einen selbstständigen Körper anzuerkennen; von Bibra***) z. B. bezeichnet das Avenin als „Pflanzenleim mit

*) Pharmaceut. Centralbl. 1847, p. 484, 1848, p. 241; vergl. ferner Will, Jahresber. 1847—48, p. 844.

**) Pharm. Centralbl. 1847, p. 485.

***) „Die Getreidearten und das Brod", p. 323.

Digitized by Google

Legumin"; dabei fand von Bibra für diesen „Pflanzenleim" den auffallend niederen Stickstoffgehalt von 15,6 p.C.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Ritthausen habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um wo möglich der Lösung der Frage näher zu kommen. Es wurden hierbei im Wesentlichen dieselben Methoden angewandt, deren sich Ritthausen bei seinen umfassenden Untersuchungen der Proteïnverbindungen mit dem besten Erfolg bediente.

Als Bestandtheile des Weizenklebers fand Ritthausen *Pflanzenfibrin* (Glutenfibrin), *Mucedin* und *Pflanzenleim*, ferner *Glutencaseïn*, einen dem Legumin sehr ähnlichen vielleicht als damit identisch anzusehenden Körper (vergl. hierüber dies. Journ. **103**, 215). Im Roggensaamen *) liessen sich von den genannten Stoffen nur Mucedin und Glutencaseïn nachweisen.

Bei der Untersuchung des Hafers musste selbstverständlich auf das mögliche Vorkommen aller dieser Stoffe Rücksicht genommen werden; da einige derselben in Weingeist sich auflösten, andere dagegen nicht, so empfahl es sich von vorn herein, eine getrennte Behandlung des Hafers einerseits mit Weingeist, andererseits mit wässerigen Lösungsmitteln vorzunehmen.

I. Verhalten gegen Weingeist.

Nachdem ein Vorversuch ergeben, dass Spiritus von mittlerer Stärke überhaupt Proteïnsubstanzen aus dem Hafer auszieht, wurden 2 Pfund Haferschrot mit 3 Liter Spiritus von 80 p.C. Tr. übergossen und während 6 Stunden unter häufigem Umschütteln der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es wurde sodann durch Leinen filtrirt, der Rückstand ausgepresst und noch einmal derselben Behandlung mit einer gleichen Menge Spiritus unterworfen. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten — durch nochmaliges Filtriren durch Papier völlig geklärt — wurden durch Destillation im Wasserbade auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volums gebracht. Der Destillationsrückstand war gelb gefärbt und etwas getrübt. Nach 24 Stunden hatte sich daraus eine zähe durchscheinende Masse von bernsteingelber Farbe

*) Dies. Journ. **99**, 441.

Digitized by Google

abgeschieden. Bei weiterem Concentriren der überstehenden Flüssigkeit wurden nach einander noch 2 ähnliche Abscheidungen gewonnen, die aber nicht mehr klar und durchsichtig waren, sondern eine weisse flockig-schleimige Substanz beigemengt enthielten *).

Die ausgeschiedenen zähen Massen wurden gemeinsam in Spiritus von 80 p.C. unter gelindem Erwärmen aufgelöst und die Flüssigkeit durch Destillation concentrirt. Beim Erkalten schied sich daraus die Hauptmenge der gelösten Substanz von neuem als halbflüssige, ziemlich durchsichtige Masse ab. Dieselbe wurde, nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit, mit absolutem Alkohol übergossen; es bildeten sich weisse Flocken, die sich aber rasch zusammenballten und als zähe Masse an die Gefässwände setzten. Diese — mit (A) zu bezeichnende — Fällung wurde mit Aether behandelt bis derselbe nichts mehr aufnahm, dann mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die über (A) stehende Flüssigkeit wurde durch Abdestilliren des Spiritus concentrirt und von neuem mit absolutem Alkohol versetzt, es erfolgte eine Abscheidung (B) von gleicher Beschaffenheit, die genau wie (A) mit Aether extrahirt und mit absolutem Alkohol entwässert wurde. In ganz gleicher Weise wurde noch eine 3. Fällung (C) erhalten. Die zuletzt resultirende Flüssigkeit wurde in Aether gegossen, wodurch ein Niederschlag entstand, den man mit (C) vereinigte und in angeführter Weise mit Aether und absolutem Alkohol behandelte **).

Die so erhaltenen Präparate waren von lockerer, krümlicher Beschaffenheit, leicht zerreiblich. (A) war vollkommen

*) Die zuletzt restirende sehr wässerige Flüssigkeit gab beim Eindampfen im Wasserbad einen braunen Syrup von aromatischem Geruch und süssem dabei etwas bittern Geschmack. Die Asche dieses Syrups bestand hauptsächlich aus phosphorsaurem Kali, enthielt nur geringe Mengen von NaO, Cl und SO_3 und Spuren von CaO, MgO und CO_2.

**) Die verschiedenen ätherischen Auszüge hinterliessen als Destillationsrückstand eine ansehnliche Menge Fett, welches im Kohlensäurestrom bei Wasserbadhitze getrocknet wurde. Dasselbe erstarrte beim Erkalten zu einer hellgelben Masse, die sich aber schon bei der Wärme der Hand verflüssigt.

Digitized by Google

weiss, die anderen besassen einen Stich in Gelbliche. Gegen Reagentien zeigten alle 3 fast vollkommen gleiches Verhalten, sie waren wohl nur hinsichtlich der Reinheit einigermaassen verschieden.

In *kaltem Wasser* quellen die Substanzen allmählich auf, werden zähe und durchscheinend; es löst sich dabei wenig oder gar nichts (die Flüssigkeiten waren nicht absolut klar zu filtriren); Kupfervitriol und Kali gaben einen kaum merklichen violblauen Schein *).

In viel *siedendem* Wasser waren die Substanzen fast ganz klar löslich, die Lösungen trüben sich beim Erkalten, werden beim Erhitzen wieder klar. Die Lösung in heissem Wasser zeigte die Kupferreaction sehr deutlich.

Weingeist von 80 p.C. Tr. löste die Substanzen, auch wenn sie zuvor mit Wasser gekocht waren, leicht auf. Zusatz von viel Wasser bewirkt Fällung; ebenso absoluter Alkohol: es entstehen anfangs Flocken, die sich aber bald zusammenballen und als zähe Masse an die Gefässwandung ansetzen.

Kali löst selbst in sehr verdünntem Zustande (1 p. mille) leicht auf. Die Lösung wird gefällt durch HgO,NO_5, AgO,NO_5 (weisse, gelatinöse Niederschläge), basisch essigsaures Blei, Eisenchlorid, Kupfervitriol, so wie durch *reichlichen* Zusatz von NaO,CO_2, KCfy und anderen Salzen. Jodlösung war ohne Einwirkung.

Essigsäure löste im mässig verdünnten Zustande, besonders bei gelindem Erwärmen, leicht zu einer klaren Flüssigkeit.

Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, giebt beim Kochen eine klare, kaum gefärbte Lösung; nur bei (C) war sie schwach bräunlich und schied nach dem Verdünnen mit Wasser allmählich bräunliche Flocken ab.

Concentrirte *Salzsäure* löste in der Wärme klar und farblos, nach längerem Stehen trat schwach röthlichbraune Färbung ein.

Salpetersäure (von 1,20 spec. Gew.) löste in der Wärme

*) Ueber diese sehr schöne und sichere Reaction, die von Humbert angegeben, von Ritthausen besonders empfohlen wurde, siehe dies. Journ. **102**, 376.

Digitized by Google

leicht mit hellgelber Farbe unter geringer Gasentwickelung; die Lösung färbte sich beim Erkalten, viel stärker aber auf Zusatz von Wasser, der Niederschlag löste sich in Kali mit sattgelber Farbe.

Diese Reactionen stimmen im Wesentlichen mit den von Ritthausen für den Pflanzenleim aus Weizenkleber*) aufgeführten überein, so dass die Vermuthung sich rechtfertigte, es liege hier Pflanzenleim von vielleicht noch unvollkommener Reinheit vor. Einige zur Orientirung ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Zahlen (die Substanzen wurden bei 130° C. getrocknet):

Erste Fällung (A).

0,242 Grm. gaben 0,2775 metallisches Platin, entsprechend 0,03927 N = 16,22 p.C.

0,233 Grm. gaben 0,267 metallisches Platin, entsprechend 0,03778 N = 16,21 p.C.

Dritte Fällung (C).

0,252 Grm. gaben 0,274 metallisches Platin, entsprechend 0,03877 N = 15,36 p.C.

Der reine Pflanzenleim enthält nach Ritthausen**) 18,0 p.C. Stickstoff.

Es war daher zu versuchen, ob sich aus den vorliegenden Substanzen nicht stickstoffreichere isoliren liessen. Zu dem Ende wurden alle 3 Präparate wieder vereinigt und in verdünnter Essigsäure gelöst; durch allmählichen Zusatz von verdünnter Kalilösung erhielt ich daraus 3 partielle Fällungen, die mit wenig Wasser gewaschen, sodann in bekannter Weise mit absolutem Alkohol entwässert wurden.

Die Analyse ergab jetzt Folgendes:

Fällung I. 0,293 Grm. gaben 0,3315 Pt, entsprechend 0,0469 N = 16,0 p.C.

Fällung II. 0,272 Grm. gaben 0,3175 Pt, entsprechend 0,0449 N = 16,51 p.C.

Fällung III war ganz geringfügig.

Das eingeschlagene Verfahren erfüllte also insofern

*) Dies. Journ. 88, 142.

**) Dies. Journ. 88, 141.

Digitized by Google

seinen Zweck, als die Substanz sich dadurch in der That in einen stickstoffreicheren und einen stickstoffärmeren Antheil zerlegen liess. Da aber das von Anfang nicht reichliche Material eine Wiederholung der Operation nicht zuliess, so musste zunächst solches von neuem beschafft werden.

Um wo möglich eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurde nunmehr heisser Spiritus zur Extraction des Hafers verwandt.

5 Pfund Haferschrot wurden mit 5 Liter Spiritus von 80 p.C. Tr. übergossen; man erwärmte im Wasserbad bis nahe zum Sieden und liess sodann noch $^1/_2$ Stunde unter häufigem Umschütteln einwirken. Dann wurde abfiltrirt, ausgepresst, nochmals mit der gleichen Menge Spiritus in der Wärme behandelt und im Uebrigen genau verfahren wie oben angegeben.

Nachdem der meiste Spiritus durch Destillation entfernt, erfolgte eine ziemlich reichliche Ausscheidung der oben beschriebenen zähen Masse; dieselbe wurde nach Beseitigung der überstehenden schon sehr wässerigen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol behandelt. Nachdem sich die anfangs flockige Fällung zu Boden gesetzt, wurde mit Aether entfettet und mit absolutem Alkohol entwässert. Die Ausbeute betrug etwa 30 Grm. eines Präparats, welches in Eigenschaften und Reactionen dem von der früheren Darstellung ganz gleich kam; nur war dasselbe in Essigsäure nicht vollständig löslich. Der Stickstoffgehalt jedoch war noch etwas niedriger wie früher:

0,258 Grm. gaben 0,280 Pt, entsprechend 0,0396 N = 15,36 p.C.

Als die Substanz wie früher mit verdünnter Essigsäure behandelt wurde, blieb ein nicht unbeträchtlicher Theil ungelöst; dieser Rückstand, der auch in Spiritus nur schwierig löslich war, wurde für sich mit absolutem Alkohol entwässert und analysirt:

0,2515 Grm. gaben 0,265 Pt, entsprechend 0,0375 N = 14,81 p.C.

Im Uebrigen unterschied sich derselbe äusserlich nicht wesentlich von dem ursprünglichen Gemenge.

Die essigsaure Lösung wurde genau in der oben erörterten

Digitized by Google

Weise allmählich mit Kali neutralisirt und auf diese Weise 3 partielle Fällungen gewonnen; die beiden ersten entstanden bei noch ziemlich stark vorwaltender Essigsäure, die dritte — durch vollständiges Neutralisiren der Flüssigkeit erhalten — war nicht reichlich genug, um zu genauerer Untersuchung zu dienen.

Die Analyse der beiden ersten Fällungen ergab folgendes Resultat.

Fällung I.

1) 0,2465 Grm. gaben 0,296 Pt, entsprechend 0,04188 N.

Fällung II.

2) 0,3285 Grm. gaben 0,398 Pt, entsprechend 0,0563 N.
3) 0,216 Grm. gaben 0,423 CO_2 und 0,139 H_2O.

	1.	2.	3.
C	—	—	53,41
H	—	—	7,15
N	16,99	17,14	—

Nach Abscheidung der in Essigsäure unlöslichen Substanz hat sich aber der Stickstoffgehalt wesentlich erhöht, ohne noch den Stickstoffgehalt des Pflanzenleims zu erreichen; zugleich deutet der hohe Kohlenstoffgehalt mit Wahrscheinlichkeit auf Verunreinigung mit einer stickstoffärmeren Verbindung.

Das ganz gleiche Verhalten der Körper und die nahe Uebereinstimmung ihres Stickstoffgehalts bewog mich, die beiden Präparate wieder zu vereinigen und eine anderweitige Zerlegung zu versuchen. Die gesammte Substanz wurde mit Spiritus von 60 p.C. Tr. behandelt, wobei in gelinder Wärme klare Lösung erfolgte. Die Lösung war bräunlichgelb gefärbt, trübte sich beim Erkalten und es bildete sich eine zähe firnissartige Abscheidung, fadenziehend und von starkem Seidenglanz, wenn man sie mit einem Glasstab gegen die Gefässwandung rieb. Mit starkem Alkohol (von 96 p.C.) übergossen, verwandelte sich der Firniss in weisse Flocken, die aber bald wieder zu einer zähen Masse zusammenklebten. Die Lösung, aus der die Abscheidung erfolgt war, gab, mit absolutem Alkohol versetzt, ganz ähnliche Flocken und schliesslich dieselbe zähe Masse.

Digitized by Google

Man trug deshalb kein Bedenken, beide zu vereinigen. Bei wiederholter Einwirkung von absolutem Alkohol verlor sich allmählich die zähe Beschaffenheit, die Substanz wurde bröcklich und leicht zerreiblich; sie wurde nach möglichster Entfernung des Alkohols über Schwefelsäure getrocknet. Sie stellte jetzt eine fast ganz weisse Masse von lockerer Beschaffenheit dar (Präparat A). Der zum Fällen benutzte Alkohol enthielt noch eine ansehnliche Menge Substanz gelöst, die durch Concentriren der Flüssigkeit und abermaliges Fällen mit absolutem Alkohol gewonnen wurde. Das so erhaltene Präparat (B) war im Aeusseren durch nichts von dem ersteren zu unterscheiden.

Die Analyse ergab Folgendes:

(A)

1) 0,256 Grm. gaben 0,3205 Pt, entsprechend 0,04535 N.

(B)

2) 0,2745 Grm. gaben 0,324 Pt, entsprechend 0,04585 N.
3) 0,2575 Grm. gaben 0,497 CO_2 und 0,1775 H_2O.

	(A)	(B)	
	1.	2.	3.
C	—	—	52,64
H	—	—	7,66
N	17,71	16,70	—

Da die Substanzen bei Gegenwart von ziemlich viel freier Essigsäure niedergefallen, und es somit immerhin nicht undenkbar war, es könne etwas Essigsäure hartnäckig zurückgehalten werden, so wurde das Verfahren wiederholt und insofern modificirt, als man (A) nochmals in Essigsäure löste und Kali bis zur *völligen Neutralisation* hinzufügte.

Der etwas mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol behandelt, dann nochmals in Spiritus von 60 p.C. gelöst und aus dieser Lösung mit absolutem Alkohol gefällt.

(B) wurde ebenfalls nochmals in Spiritus gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol von neuem gefällt.

Von neuem ausgeführte Analysen ergaben jetzt folgende Tabelle:

Digitized by Google

(A)

1) 0,255 Grm. gaben 0,3115 Pt, entsprechend 0,04408 N.
2) 0,242 Grm. gaben 0,296 Pt, entsprechend 0,04188 N.
3) 0,247 Grm. gaben 0,4795 CO_2 und 0,1715 H_2O.

(B)

4) 0,253 Grm. gaben 0,3075 Pt, entsprechend 0,0435 N.
5) 0,220 Grm. gaben 0,4285 CO_2 und 0,1615 H_2O.

Es berechnet sich hieraus:

	(A)			(B)	
	1.	2.	3.	4.	5.
C	—	—	52,94	—	53,12
H	—	—	7,71	—	8,15
N	17,28	17,30	—	17,20	—

Vorstehende Zahlen weisen aus, dass beide Substanzen in ihrer Zusammensetzung fast genau übereinstimmten (der unter 5 gefundene ausnahmsweise hohe Wasserstoffgehalt findet hinreichende Erklärung in der unterlassenen sorgfältigen Austrocknung des vorgelegten metallischen Kupfers).

Zugleich war ersichtlich, dass die Behandlung mit 60procentigem Spiritus und nachheriges Fällen mit absolutem Alkohol sich vorzugsweise zur Erzielung stickstoffreicherer Producte eignete. Es wurde daher das Verhalten in dieser Richtung weiter verfolgt.

Beide Präparate wurden wieder vereinigt und von neuem durch gelindes Erwärmen mit 60grädigem Spiritus in Lösung gebracht.

Die Lösung war bräunlichgelb gefärbt und vollkommen klar, trübte sich aber beim Erkalten sofort und schied eine firnissartige Masse ab, welche dunkel gefärbt war, während die darüber befindliche Flüssigkeit viel heller erschien als zuvor. Der Firniss wurde noch 2 Mal in frischem Spiritus gelöst und jedesmal beim Erkalten genau von derselben Beschaffenheit wiedergewonnen; endlich wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch bröckliche, ziemlich leicht zerreibliche Stücke von weisser etwas ins Graugelbe spielender Farbe erhalten wurden.

Von den vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten wurde die Hauptmenge des Spiritus abdestillirt; beim Erkalten des

Digitized by Google

trübe gewordenen Destillationsrückstands schied sich noch eine ansehnliche Menge einer undurchsichtigen zähen Masse ab, die in gleicher Weise entwässert und getrocknet wurde. Eine Stickstoffbestimmung hiervon ergab Folgendes. Es wurden erhalten aus 0,269 Grm. Substanz 0,327 Pt, entsprechend 0,04627 N oder 17,20 p.C.

Die wiederholt in 60procentigem Weingeist gelöste und wieder ausgeschiedene Substanz dagegen gab folgende Daten*):

1) 0,2425 Grm. gaben 0,3035 Pt, entsprechend 0,04295 N.
2) 0,255 Grm. gaben 0,495 CO_2 und 0,174 H_2O.
3) 0,1945 Grm. gaben 0,375 CO_2 und 0,134 H_2O.
4) 0,9565 Grm. gaben 0,119 BaO,SO_3, entsprech. 0,01633 S.
5) 1,026 Grm. gaben 0,120 BaO,SO_3, entsprechend 0,0165 S.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	—	52,94	52,59	—	—
H	—	7,58	7,65	—	—
N	17,71	—	—	—	—
S	—	—	—	1,71	1,61

Die Analyse unter 2 war auf gewöhnliche Weise, die unter 3 aber unter Einschaltung eines mit *Bleihyperoxyd* gefüllten Röhrchens ausgeführt worden; bei dem relativ hohen Schwefelgehalt von 1,66 p.C. im Mittel muss die letzte Kohlenstoffbestimmung als die massgebende angesehen werden.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von Ritthausen**) für die Zusammensetzung des Pflanzenleims aus Weizen gefundenen:

*) Hinsichtlich der Analysen sei bemerkt, dass sämmtliche Verbrennungen im Platinschiffchen unter Anwendung eines Luftstroms ausgeführt und im Sauerstoffstrom vollendet wurden. Der Stickstoff wurde in bekannter Weise durch Glühen mit Natronkalk bestimmt; da der erhaltene Platinsalmiak meist stark gefärbt war, so wurde das Gewicht des beim Glühen zurückbleibenden metallischen Platins der Berechnung zu Grunde gelegt. Der *Schwefel* wurde in der Weise bestimmt, dass man die Substanz in Form kleiner Stücke in ein (unter Zusatz von etwas Wasser) geschmolzenes Gemenge von 10 Th. Kalihydrat und 5 Th. Salpeter auf 1 Th. Substanz eintrug und die Masse unter fortwährendem Umrühren mit einem Silberspatel erhitzte bis sie vollständig weiss erschien. Das Austrocknen der Substanz geschah bei 130° C.

**) Dies. Journ. 88, 141.

Digitized by Google

	Pflanzenleim aus Weizen	Substanz des Hafers
C	52,60	52,59
H	7,00	7,65
N	18,06	17,71
S	0,85	1,66
O	21,49	20,39
	100,00	100,00

so ergiebt sich, dass hier einerseits eine grosse Uebereinstimmung stattfindet, andererseits aber auch wesentliche Abweichungen vorhanden sind.

Wenn man den constant höher gefundenen Wasserstoffgehalt berücksichtigt, so wie ferner, dass die Substanz fast genau doppelt so viel Schwefel enthält als der Pflanzenleim, so kann man beide Körper unmöglich als identisch ansehen; auf der anderen Seite versteht man sich ungern dazu, Körper, die einander in der übrigen Zusammensetzung so wie in ihrem ganzen Verhalten so nahe kommen, die in allen wesentlichen Reactionen übereinstimmen, von einander zu trennen und mit verschiedenen Namen zu belegen*). Die Substanz mag daher vorläufig als „Pflanzenleim des Hafers“ oder „Hafergliadin“ bezeichnet werden.

Wie bereits erwähnt, zeigt der Pflanzenleim des Hafers fast ohne Ausnahme alle Reactionen des Pflanzenleims aus Weizenkleber, die wichtigsten seien hier nochmals aufgeführt (vergl. Ritthausen, dies. Journ. 88, 142).

*) Es ist eine räthselhafte Eigenthümlichkeit auch bei anderen Proteïnstoffen, dass sich bei grösster Uebereinstimmung in allen wesentlichen Eigenschaften doch die verschiedene Herkunft durch eine auffallende Abweichung in den Mengenverhältnissen des einen oder des anderen Bestandtheils geltend macht, wodurch dann auch das abweichende Verhalten bei einzelnen Reactionen bedingt sein mag. — So stimmt z. B. nach Ritthausen (dies. Journ. **103**, 81) das Legumin der gelben Lupinen mit dem der Mandeln völlig überein, nicht allein in allen Eigenschaften, sondern auch in der Zusammensetzung — mit alleiniger Ausnahme des Schwefels, dessen Gehalt bei der Lupine das doppelte von dem des Legumins aus Mandeln beträgt. Ein ähnliches Verhältniss findet statt zwischen dem Legumin aus Erbsen, Linsen, Wicken etc. einerseits und dem Legumin (Glutencaseïn) des Weizenklebers und Roggensaamens andererseits (vergl. Ritthausen, dies. Journ. **103**, 215).

Digitized by Google

Bei gelindem Erhitzen schmilzt die Masse, bläht sich dann stark auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst bei gelindem Erwärmen leicht auf unter mässiger Gasentwicklung. Die Lösung ist hellgelb und klar, trübt sich aber beim Erkalten; auf Zusatz von Wasser fallen Flocken nieder, die sich in Kali mit intensiv gelber Farbe auflösen. Eine gesättigte Lösung von *Weinsäure* nimmt die Substanz beim Erwärmen leicht auf, die Lösung bleibt auch nach dem Erkalten klar.

Oxalsäure wirkt selbst in heissgesättigter Lösung und bei längerem Kochen nur wenig ein.

Essigsäure löst auch im verdünnten Zustande leicht auf zu einer klaren Flüssigkeit.

Kali löst in selbst sehr verdünnter Lösung leicht auf, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; auf Zusatz einer Säure tritt der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

Ammoniak löst ebenfalls klar auf, aber weit langsamer als Kali.

Auch mit *Kalk-* und *Barytwasser* entstehen klare Lösungen.

Das Miller'sche Reagens giebt die bekannte rothe Färbung.

Kaltes Wasser löst kaum Spuren der Substanz, diese quillt darin auf und wird durchscheinend.

Heisses Wasser löst mehr davon, die Lösung wird beim Erkalten milchig getrübt.

Die *Lösung in Kali* giebt mit vielen Metallsalzen flockige Niederschläge (HgO,NO_5, AgO,NO_5 — Bleiessig fällen weiss; Eisenchlorid gelblich, Kupfervitriol blau etc.). *Ferrocyankalium* giebt erst bei reichlichem Zusatz eine Trübung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; es scheint dadurch nur unveränderter Leim ausgeschieden zu werden. Aehnlich verhält sich *Chlorcalcium*.

In essigsaurer Lösung entstehen durch Ferrocyankalium wie durch Chlorcalcium ebenfalls Abscheidungen von anfangs flockiger, später zäher Beschaffenheit, die offenbar von unverändertem Leim herrühren.

Schwefelsäure — mit dem gleichen Volum Wasser ver-

Digitized by Google

dünnt — löst beim Kochen ohne Färbung auf; die Flüssigkeit bleibt auch nach dem Verdünnen mit Wasser klar.

Die Lösung in concentrirter *Salzsäure* ist kaum gefärbt und wird auch bei längerem Stehen nicht merklich verändert (Pflanzenleim aus Kleber löst sich mit blauer Farbe).

Weingeist von mittlerer Stärke löst besonders in gelinder Wärme leicht auf, die Lösung war klar aber stets gelbbraun gefärbt. Am löslichsten scheint die Substanz in Weingeist von etwa 60 p.C. zu sein; aus einer einigermaassen concentrirten, warm bereiteten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grosser Theil des Leims als zähfliessende Masse von gelbbrauner Farbe und starkem Seidenglanz wieder aus. Sehr mässiges Erwärmen jedoch genügt, ihn wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung in Spiritus wird durch Zusatz von viel Wasser gefällt, ebenso durch absoluten Alkohol: es entstehen weisse Flocken, die sich rasch zu einer zähen Masse vereinigen.

Lässt man eine concentrirte weingeistige Lösung über Schwefelsäure eintrocknen, so bleibt der Leim als durchsichtiger, spröder, gelblich gefärbter Ueberzug zurück, der von vielen Rissen durchzogen ist, sich aber *nicht* von selbst von den Gefässwänden ablöst.

II. Verhalten gegen Wasser.

Ein Versuch im Kleinen ergab, dass reines Wasser auch äusserst wenig von den Proteïnkörpern des Hafers auflöst; es kann dies nicht befremden, da das Haferschrot beim Anrühren mit Wasser diesem sofort eine stark saure Reaction ertheilt. Daher wurde soviel Kali zugesetzt, dass die Masse eine eben merkliche alkalische Reaction zeigte.

Bei einem Versuche wurden $1^1/_2$ Pfund Hafer (der in einem eisernen Mörser thunlichst fein zerstossen worden war), mit 5 Liter Wasser behandet; es waren, um die saure Reaction aufzuheben, über 3 Grm. Kalihydrat erforderlich. Unter häufigem Umschütteln blieb das Gemisch etwa 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen, dann wurde es durch ein feines Sieb geschlagen, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit über Nacht der Ruhe überlassen. Dabei

Digitized by Google

setzte sich die Stärke ziemlich vollständig ab; die Flüssigkeit, welche eine bräunliche Farbe besass und noch von Fett getrübt war, wurde abgehoben und mit verdünnter Essigsäure bis zu deutlicher saurer Reaction versetzt. Es entstand ein grauweisser Niederschlag von voluminöser, fein flockiger Beschaffenheit. Derselbe wurde durch Absetzenlassen und Filtriren von der völlig klar gewordenen Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter erst mit schwachem Spiritus (etwa 40 p.C. Tr.) gewaschen, dann mit 80procentigem Spiritus übergossen. Durch die Einwirkung des letzteren wurde der Filterinhalt bald dichter, schrumpfte zusammen, bekam Risse und liess sich leicht vom Filter trennen. Die Masse wurde nun in einer verschliessbaren Flasche anhaltend mit starkem Spiritus extrahirt, sodann mit Aether behandelt bis dieser nichts mehr daraus aufnahm. Nach möglichster Entfernung des Aethers durch Pressen wurde die Substanz einige Zeit (12—24 Stunden) der Einwirkung von absolutem Alkohol überlassen, um die letzten Wasserantheile zu entfernen; dann über Schwefelsäure getrocknet und von den letzten Resten von Alkohol durch längeres Erwärmen bei Wasserbadtemperatur befreit. Die so erhaltene Masse bildete locker zusammenhängende, leicht zerreibliche Stücke von erdigem Ansehen und weisser, etwas ins Graue spielender Farbe; sie hatte ganz die Beschaffenheit der von Ritthausen *) auf analoge Weise dargestellten Leguminpräparate. Auch durch das Verhalten gegen Reagentien wurde eine auffallende Aehnlichkeit mit Legumin constatirt. Kaltes Wasser war ohne merkliche Einwirkung, es löste nicht so viel, um die bekannte Kupferreaction zu geben; auch kochendes Wasser löste nichts davon auf. *Schwefelsäure*, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löste beim Kochen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser anfangs klar blieb, bald aber bräunliche Flocken fallen liess. Verdünnte *Kalilösung* (circa 1 pro Mille Kalihydrat enthaltend) löste die Substanz leicht auf; die Lösung besass eine bräunliche Farbe, war aber nicht ganz klar und liess nach längerer Ruhe einen

*) Dies. Journ. **103**, 68.

Digitized by Google

geringen Bodensatz bemerken, der — wie sich später herausstellte — aus Stärke bestand. In der alkalischen Lösung entstand durch Essigsäure ein reichlicher weisser, flockiger Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Auch die trockne Substanz löste sich ziemlich leicht in mässig verdünnter Essigsäure, die Lösung war nicht völlig klar. Durch Kochen mit Wasser ging die Löslichkeit in Kali wie in Essigsäure fast vollständig verloren.

Um die der Substanz noch beigemengte Stärke zu entfernen wurde sie mit kalihaltigem Wasser (1 : 1000) behandelt, wobei die Lösung bei häufigem Umschütteln ziemlich rasch erfolgte. Die trübe Lösung klärte sich in der Ruhe fast vollständig und konnte von dem stärkehaltigen Bodensatz abgehoben werden. Der aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällte Körper hatte nach Behandlung mit Spiritus und absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure die oben angeführten Eigenschaften und zeigte die erwähnten Reactionen nur insofern modificirt, als sich keine Stärke mehr darin nachweisen liess. Bei einem Theil der Substanz hatte der absolute Alkohol nicht hinreichend lange eingewirkt, es resultirten in Folge dessen dichte und harte hornartige Stücke von bräunlicher Farbe; die Löslichkeitsverhältnisse hatten dabei keine Veränderung erlitten. Die gesammte Ausbeute an stärkefreier Substanz betrug etwa 40 Grm. (aus $1^1/_2$ Pfund Hafer).

Zu einer anderweitigen Darstellung wurde der bereits mit kaltem Spiritus extrahirte Hafer benutzt. Es wurden auf 2 Pfund desselben 4 Liter Wasser und 4 Grm. Kalihydrat angewandt; im Uebrigen aber ganz in der oben beschriebenen Weise gearbeitet. Auch hier resultirte zunächst ein stärkehaltiges Product, das daher nochmals in kalihaltigem Wasser gelöst und von Neuem gefällt werden musste. Das so gewonnene Präparat (circa 45 Grm.) zeigte alle Eigenschaften des vorigen.

Ein drittes Präparat endlich wurde aus Hafer gewonnen, der schon behufs der Gewinnung von Pflanzenleim mit heissem Spiritus extrahirt worden war. Es kamen auf 5 Pfund Hafer

Digitized by Google

8 Liter Wasser und 10 Grm. Kalihydrat in Anwendung. Erhalten wurden etwa 90 Grm. eines schön weissen Präparats, das sich aber auch noch nicht frei von Stärke erwies und daher in der angegebenen Weise gereinigt werden musste. Da es die niedere Temperatur gestattete, so wurde diesmal die alkalische Lösung durch Papier filtrirt, eine Operation, die bei häufiger Erneuerung der Filter etwa 8 Tage in Anspruch nahm. Die vereinigten Filtrate wurden mit Essigsäure gefällt und im Uebrigen wie oben verfahren.

In Bezug auf die unten angeführten Analysen will ich vorausschicken, dass ich mich dabei genau an die von Ritthausen in Anwendung gebrachten Methoden hielt. Der Phosphorsäuregehalt derartiger Präparate lässt einerseits keine genaue Aschenbestimmung nach dem gewöhnlichen Verfahren zu, andererseits erfolgt aus diesem Grunde die Verbrennung im Schiffchen nicht vollständig. Es wurde daher die Substanz sowohl zum Zwecke der Aschenbestimmung, als auch bei der Elementaranalyse mit reinem, frisch ausgeglühten 3basischen phosphorsauren Kalk möglichst innig gemischt (vgl. hierüber dies. Journ. **103**, 73). So liessen sich die Analysen in befriedigender Weise ausführen. Um den Schwefel zu bestimmen wurde die Substanz in Form kleiner Stücke in ein schmelzendes Gemenge von Kalihydrat und Salpeter eingetragen; die Phosphorsäurebestimmung geschah in derselben Weise; die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Salpetersäure übersättigt, die Phosphorsäure hieraus zunächst mit Molybdänflüssigkeit gefällt und dann erst auf bekannte Weise in die wägbare Form gebracht.

In folgender Zusammenstellung bedeutet (A) das Präparat von der ersten Darstellung *ohne* vorhergegangene Behandlung des Hafers mit Spiritus; bei (B) war der Hafer vorher mit kaltem, bei (C) dagegen mit heissem Spiritus von 80 p.C. Tr. extrahirt worden*).

---

*) *Analytische Belege:*

Präparat (A); *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:*

0,232 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,436 CO_2 und 0,165 H_2O, entsprechend 51,25 p.C. C und 7,90 p.C. H.

Digitized by Google

	(A)	(B)	(C)
C	51,25	—	50,63
H	7,90	—	7,86
N	16,56	16,74	17,28
S	0,94	—	—
PO_5	1,36	—	—
Asche	1,61	—	1,85

Stickstoff: 0,241 Grm. (bei 140° getrocknet) gaben 0,282 metallisches Platin, entsprechend 0,0399 N oder 16,56 p.C.

Schwefel und *Phosphorsäure.* — Weil bei der hornartigen Beschaffenheit des zu diesen Bestimmungen verwandten Materials das Trocknen irgend grösserer Mengen sehr zeitraubend war, so wurde die lufttrockene Substanz zur Analyse verwandt und das Resultat auf den Gehalt an Trockensubstanz, welches eine gleichzeitig angestellte Trockenbestimmung ergab, umgerechnet.

Bei der *Trockenbestimmung* (140° C.) hinterliessen 1,856 Grm. der lufttrocknen Substanz 1,7345 Grm. Rückstand, entsprechend 93,45 p.C. Trockensubstanz.

Bei Bestimmung des *Schwefels* ergaben 0,951 Grm. lufttrockene Substanz 0,062 BaO,SO_3 mit 0,0085 Schwefel, entsprechend 0,895 p.C. der lufttrocknen oder 0,96 p.C. der wasserfreien Substanz.

Ferner gaben: 0,9915 Grm. 0,062 BaO,SO_3 mit 0,0085 Schwefel, entsprechend 0,86 p.C. der lufttrocknen oder 0,92 p.C. der wasserfreien Substanz.

Mittel beider Bestimmungen also 0,94 p.C. S.

Bei Bestimmung der *Phosphorsäure* ergaben 1,006 Grm. lufttrockne Substanz 0,020 $2MgO,PO_5$, entsprechend 0,0128 PO_5 oder 1,27 p.C. der lufttrocknen und 1,36 p.C. der wasserfreien Substanz.

Bestimmung der Asche. Da hierzu feingepulverte Substanz angewandt werden musste, so war auch hiervon eine Trockenbestimmung zu machen.

1,419 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen bei 140° einen Rückstand von 1,293 Grm., entsprechend 91,12 p.C. Trockengehalt. — Die Substanz wurde, wie bereits erwähnt, vor dem Einäschern mit basisch phosphorsaurem Kalk gemengt, welcher unmittelbar vorher im Platintiegel geglüht und mit diesem zusammen gewogen worden war. — Es hinterliessen:

1) 0,8165 Grm. (lufttrocken) 0,012 Rückstand = 1,47 p.C.
2) 0,8865 Grm. (lufttrocken) 0,012 Rückstand = 1,35 p.C.
3) 0,8195 Grm. (lufttrocken) 0,013 Rückstand = 1,58 p.C.

Es betrug der Aschengehalt also im Mittel 1,47 p.C. der lufttrocknen oder 1,61 p.C. der wasserfreien Substanz.

Präparat (B). *Stickstoff* (getrocknet bei 140° C.).

0,2435 Grm. gaben 0,288 Pt, entsprechend 0,04075 N = 16,74 p.C.

Google

Auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz berechnet erhält man:

	(A)	(C)
C	52,09	51,58
H	8,03	8,01
N	16,83	17,61
S	0,96	—
O	22,09	—
	100,00	

Diese Zusammensetzung lässt sich weder mit der des Legumins aus Erbsen, Linsen, Bohnen*) etc., noch mit der des Glutencaseïn aus Weizen und Roggen**) in völligen Einklang bringen; doch sind die Abweichungen wohl kaum bedeutend genug, um die Annahme eines besonderen Proteïnkörpers zu rechtfertigen. Offenbar waren die untersuchten Substanzen noch nicht genügend rein; die erhebliche Differenz bei obigen Analysen — namentlich im Stickstoffgehalt — lässt darüber keinen Zweifel.

Aus dem ganzen Verhalten und den Reactionen ergibt sich die grösste Uebereinstimmung mit dem Legumin, resp. Glutencaseïn (letzterem entspricht der höhere Schwefelgehalt). Die wichtigsten Reactionen mögen hier nochmals ihren Platz finden.

Die Verbindung ist in kaltem wie heissem Wasser unlöslich; beim Kochen mit Wasser quellen die Stücke jedoch stark auf. Die Substanz löst sich langsam aber in beträchtlicher Menge in *kalihaltigem Wasser;* die Lösung ist stets bräunlich gefärbt; sie wird beim Kochen zersetzt, so dass Zu-

---

Präparat (C). (In allen Bestimmungen getrocknet bei 140° C.)

Kohlenstoff und *Wasserstoff:* 1) 0,200 Grm. gaben 0,3705 CO_2 und 0,1415 H_2O, entsprechend 50,52 p.C. C und 7,86 H.

2) 0,215 Grm. gaben 0,400 CO_2 und 0,152 H_2O, entsprechend 50,74 C und 7,85 H.

Mittel: 50,63 p.C. C und 7,86 p.C. H.

Stickstoff: 0,2415 Grm. gaben 0,295 Pt, entsprechend 0,0417 N = 17,28 p.C.

Asche: 1,002 Grm. hinterliessen beim Einäschern mit phosphorsaurem Kalk 0,0185 Rückstand = 1,85 p.C. Asche.

*) Vgl. Ritthausen, dies. Journ. **108**, 208.

) Dies. Journ. **99, 444.

Digitized by Google

satz von Säure den Geruch nach Schwefelwasserstoff hervorbringt. Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung die unveränderte Substanz in grauweissen Flocken. Auch basisch phosphorsaure Alkalien in wässriger Lösung nehmen etwas von der Substanz auf, doch erfolgt keine klare Lösung.

Essigsäure löst die frischgefällte Substanz mit Leichtigkeit, die getrocknete etwas langsamer auf. Die Lösung war nie absolut klar. Alkalien schlugen aus der essigsauren Lösung unveränderte Substanz nieder. Ferrocyankalium fällt die essigsaure Lösung, nicht aber die alkalische. Nach dem Kochen mit Wasser ist die Substanz in Kali wie in Essigsäure unlöslich geworden, doch bildet sie mit letzterer eine durchscheinende, sehr voluminöse Gallerte.

Weinsäurelösung löst ebenfalls in der Wärme leicht auf, die Flüssigkeit ändert sich nicht beim Erkalten. *Oxalsäure* wirkt nur höchst unbedeutend ein.

Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löst beim Kochen zu einer klaren dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die auch beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt.

Concentrirte *Salzsäure* löst die getrocknete Substanz nur langsam auf, die Lösung färbt sich allmählich unrein röthlichblau.

Da bei Darstellung und Reinigung dieser Präparate grosse Mengen von Weingeist in Anwendung gekommen waren, so liess sich nicht annehmen, dass die Substanz darin in merklicher Menge löslich sei. Als jedoch eine Probe mit Spiritus von 60 p.C. einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, zeigte sich, dass dieser so viel davon aufgenommen hatte, um die Reaction mit Kupfervitriol und Kali sehr deutlich zu zeigen. Beim Erkalten trübte sich der Spiritusauszug und schied eine geringe Menge einer flockigen Substanz aus.

Um zu constatiren, ob der fragliche Proteïnkörper als solcher in Weingeist löslich sei, oder ob es sich hier nur um eine darin lösliche Verunreinigung handele, wurden die Präparate (A) und (C), jedes für sich, wiederholt und anhaltend mit 60grädigem Spiritus ausgekocht. Es zeigte sich hierbei, dass die ersten Auszüge relativ viel, die späteren immer weniger gelöst enthielten. Die Extraction wurde fortgesetzt bis

der Spiritus nichts Merkliches mehr aufnahm. Schon beim Erkalten der Spiritusauszüge schieden dieselben eine weisse flockige Masse ab, die sich beim Einengen der Lösung noch vermehrte. Am reichlichsten trat die Substanz bei dem Präparate (A) auf, welches von zuvor *nicht* mit Spiritus behandeltem Hafer herstammte. Aber auch das Präparat (C), das aus wiederholt mit heissem Spiritus ausgezogenem Hafer herrührte, erwies sich noch nicht frei von in Spiritus löslichen Bestandtheilen.

Die Gesammtmenge der aus dem Spiritusauszug gewonnenen Substanz reichte nicht zu einer genaueren Untersuchung hin; es waren nach dem Trocknen lockere Stücke von wenig Zusammenhang und grauweisser Farbe; so weit die geringe Menge eine Beurtheilung zuliess, musste man auf — wiewohl sehr unreinen — Pflanzenleim schliessen. Die getrocknete Substanz löste sich nicht wieder vollständig in Spiritus. Eine Stickstoffbestimmung ergab 16,38 p.C.

Es war von Interesse, die Zusammensetzung der in dieser Weise von den in Spiritus löslichen Beimengungen befreiten Präparate von Neuem festzustellen und unter einander zu vergleichen. Die unlöslichen Rückstände wurden daher (nach Behandlung mit etwas absolutem Alkohol) getrocknet. Die folgenden Analysen beziehen sich auf bei 140° getrocknetes Material.

(A) bedeutet wie früher das direct aus Hafer ohne Anwendung von Spiritus, (C) das aus zuvor mit heissem Spiritus extrahirtem Hafer gewonnene Präparat.

(A)

1) 0,2075 Grm. gaben 0,386 CO_2 und 0,138 H_2O.
2) 0,242 Grm. gaben 0,292 metallisches Platin, entsprechend 0,04132 N.
3) 0,9905 Grm. gaben 0,061 BaO,SO_3 mit 0,00837 S.
4) 1,000 Grm. gaben 0,013 Asche.

(C)

5) 0,2365 Grm. gaben 0,442 CO_2 und 0,1525 H_2O.
6) 0,214 Grm. gaben bei Anwendung von vorgelegtem Bleihyperoxyd 0,3995 CO_2 und 0,1415 H_2O.

Digitized by Google

7) 0,264 Grm. gaben 0,312 Pt, entsprechend 0,04415 N.
8) 1,032 Grm. gaben 0,054 BaO,SO_3, darin 0,00741 S.
9) 1,099 Grm. gaben 0,020 Asche.

	(A)				(B)				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C . . .	50,73	—	—	—	50,97	50,91	—	—	—
H . . .	7,39	—	—	—	7,16	7,35	—	—	—
N . . .	—	17,07	—	—	—	—	16,72	—	—
S . . .	—	—	0,84	—	—	—	—	0,72	—
Asche .	—	—	—	1,30	—	—	—	—	1,82

Auf aschefreie Substanz berechnet (mit Zugrundelegung der Analyse unter 6, die unter Anwendung von PbO_2 ausgeführt wurde) ergibt sich:

	(A)	(C)
C	51,40	51,85
H	7,49	7,49
N	17,29	17,03
S	0,85	0,73
O	22,97	22,90
	100,00	100,00

Wie sich aus diesen Analysen ergibt, hat die Behandlung mit Spiritus eine nahezu vollständige Uebereinstimmung der vorher in ihrer Zusammensetzung erheblich von einander abweichenden Präparate herbeigeführt. Es dürfte hiernach der Schluss gestattet sein, dass einerseits eine Verunreinigung der beiden Substanzen mit Pflanzenleim und ausserdem wohl noch mit einem kohlenstoffreicheren Körper vorlag, welche Verunreinigungen durch die Anwendung des Spiritus beseitigt wurden; und dass andererseits die Ergebnisse der letzten Analysen sich nicht wesentlich von der wahren Zusammensetzung der fraglichen Substanz entfernen.

Der leguminähnliche Proteïnkörper des Hafers hätte demnach, wenn man aus den beiden Analysen das Mittel nimmt, folgende Zusammensetzung:

C	51,63
H	7,49
N	17,16
S	0,79
O	22,93
	100,00

Digitized by Google

In Folgendem sind diese Ergebnisse mit der mittleren Zusammensetzung des Legumin aus Erbsen etc.*), so wie mit der des Glutencaseïns aus Roggen und Weizen**) (nach Ritthausen) zusammengestellt:

	Proteïnkörper des Hafers	Legumin aus Erbsen etc.	Glutencaseïn aus Weizen	Glutencaseïn aus Roggen
C	51,63	51,48	51,0	51,23
H	7,49	7,02	6,7	6,70
N	17,16	16,77	16,1	15,96
S	0,79	0,40	0,8	1,04
O	22,93	24,33	25,4	25,07
	100,00	100,00	100,0	100,00

Aus einer Vergleichung dieser Analysen ersieht man, dass trotz mancher Abweichungen — besonders auffallend ist der constant so hoch gefundene Wasserstoffgehalt — die Zusammensetzung dieses Hafer-Proteïnstoffs sich doch im Ganzen nicht allzuweit von der des Legumin entfernt, und dass es daher vielleicht passender ist, diesen Körper als „*Haferlegumin*“ zu bezeichnen, als ihm einen besonderen Namen zu geben.

Wesentlich spricht hierfür die völlige Uebereinstimmung im ganzen Verhalten mit dem Legumin, die an den allerdings noch nicht ganz reinen Präparaten constatirt wurde.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die durch Kochen mit Spiritus gereinigten Präparate ihre Löslichkeit in Kali wie in Essigsäure fast vollständig eingebüsst hatten und sich daher den meisten der damit anzustellenden Reactionen unzugänglich erwiesen; soweit dies aber nicht der Fall war, zeigte sich, wie vorauszusehen, nach wie vor dieselbe grosse Uebereinstimmung mit dem Legumin.

*) Dies. Journ. **103**, 208.
) Dies. Journ. **99, 444.

Digitized by Google

VI.

Chemische und physikalische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins von 1867—68.)

1) Ueber die Reindarstellung von Indium aus dem Freiberger Zink.

Da mir in letzterer Zeit grössere Quantitäten schlammiger Rückstände von in Salzsäure aufgelöstem Freiberger (aus den Muldner Hütten stammenden) Zink zur Verfügung standen und ich auch einigemale selbst Gelegenheit hatte, mehrere Centner solchen in fein granulirten Zustand versetzten Zinks mit gewöhnlicher roher Salzsäure zu behandeln und die dabei ungelöst zurückbleibende schwarzgraue schlammige Masse auf Indium zu verarbeiten, so sehe ich mich veranlasst, einige dabei gewonnene neue Erfahrungen hiermit zur Kenntniss zu bringen. Im Voraus sei bemerkt, dass die bisher für Indiumoxydhydrat gehaltene, durch Fällung einer Auflösung von Indium in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Aetzammoniak entstehende, wie Thonerdehydrat aussehende Verbindung, selbst nach sorgfältigstem Aussüssen mit heissem Wasser und scharfem Trocknen bei 100° C., meinen Beobachtungen zufolge, hartnäckig Ammoniak zurückhält, so dass ich geneigt bin, sie für *Indiumoxydammoniak* zu halten.

Was nun die eigentliche Verarbeitung des erwähnten schlammigen schwarzgrauen, beim Auflösen genannten Zinks in Salzsäure resultirenden Rückstandes auf Indium betrifft, so habe ich die verschiedenartigsten Verfahrungsweisen dabei die Revue passiren lassen und bin schliesslich dann bei folgender, als der von mir am zweckmässigsten erkannten Methode stehen geblieben und zwar schlug ich, da in fraglichen Rückständen besonders vorherrschend viel *Blei* und *Kupfer*, desgleichen auch etwas Zinn, Cadmium, Eisen, Zink und Arsenik nachgewiesen werden konnte, folgenden Weg ein: Die schwarzgraue schlammige Masse ward mit einer hinreichenden Menge reiner *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. überschüttet

Digitized by Google

und so lange in der Wärme damit behandelt, bis die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe nachgelassen und die schwarzgraue Masse sich in einen *weissen* Schlamm verwandelt hatte. Zum Ganzen ward nun *concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss* gesetzt und einige Zeit erhitzt, um den grössten Theil des Bleis, sowie auch die salpetersauren Verbindungen, theilweise in Sulfate überzuführen, dann Alles mit einer grossen Menge destillirten Wassers versetzt, erkalten gelassen, durch dreifach zusammengelegtes weisses Fliesspapier filtrirt und dann in das stark saure Filtrat so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis alle dadurch fällbaren Metalle sich ausgeschieden. Da aber meinen Beobachtungen zufolge das Indium *selbst in stark angesäuerten* Lösungen von Schwefelwasserstoffgas *theilweise mitgefällt wird,* so hat man jetzt das Ganze einige Zeit ins heftigste Sieden zu bringen, um das mitabgeschiedene Schwefelindium durch die in der Flüssigkeit vorwaltende freie Säure wieder aufzulösen, resp. zu zerlegen, dann das Ganze erkalten zu lassen und zu filtriren. Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit ward hierauf zur Verjagung eines etwaigen kleinen Rückhaltes von Schwefelwasserstoff erhitzt, nöthigenfalls noch einmal filtrirt und nunmehr mit einem *Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit* versetzt. Dadurch entsteht in der wasserklaren Flüssigkeit ein schmutzig ockergelber Niederschlag von *Bleioxyd- und eisenoxydhaltigem Indiumoxydammoniak.* Man lässt diesen Niederschlag sich absetzen, süsst ihn mit heissem Wasser auf einem Filter sorgsam aus, überschüttet ihn sodann mit einer reichlichen Menge verdünnter *Schwefelsäure* (um das darin enthaltene Blei abzuscheiden) und legt in diese, nicht zu erhitzende, stark gesäuerte und filtrirte Lösung schliesslich eine entsprechende Anzahl *chemisch reiner* Zinkstangen. Nach Verlauf weniger Stunden schon sieht man alles Indium daraus in Gestalt eines lockeren auf den Zinkstangen sitzenden Schwammes ausgefällt, und zwar völlig frei von Eisen. Sollte dasselbe indess vielleicht noch eine Spur Eisen zu erkennen geben, so hat man nur nöthig, die schwammige Metallmasse noch einmal in reiner Salzsäure in der Wärme aufzulösen, die Flüssigkeit zu filtriren und aus derselben bei mittlerer Temperatur von

Digitized by Google

neuem das Indium mittelst *chemisch reinen Zinks* zu fällen. Um das reducirte poröse, schwammige Indium in eine compacte Masse zu verwandeln, thut man gut, es mit *heissem* Wasser zu überschütten und darin nach Thunlichkeit mit den Fingern fest zusammenzudrücken, dann, zur möglichsten Entfernung von darin eingeschlossenen Wasser, zwischen mehrfach zusammengelegtem Fliesspapier in einem Schraubstocke fest zusammenzupressen, und vollständig ausgetrocknet in ein dünnflüssiges Bad von geschmolzenem Cyankalium einzutragen und hier die schmelzende Metallmasse mit einem zuvor stark erhitzten Glasstabe so lange schwach umzurühren, bis etwaige kleine Metallkügelchen zu einer einzigen grösseren Metallmasse sich vereinigt haben.

---

2) Ueber das Auftreten activen Wasserstoffgases bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers mittelst eines als Kathode dienenden Palladiumblechs.

Die Beobachtung Graham's, dass ein Palladium-Draht oder Blech bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers als Kathode fungirend, in kurzer Zeit sein 800- bis 900faches Volumen Wasserstoff absorbirt und beim Erhitzen dieselben wieder in Freiheit treten lässt, ist eine so ausserordentlich merkwürdige und auffallende Erscheinung, dass gewiss binnen Kurzem noch weitere auf diesen Gegenstand bezügliche Forschungen auch von anderer Seite nicht lange mehr auf sich warten lassen werden. Auch mir sei vergönnt, hier einige bei Verfolgung dieses interessanten Gegenstandes ermittelte Thatsachen zur Sprache zu bringen, die vielleicht geeignet sein dürften, noch zu anderweiten Versuchen Veranlassung zu geben.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich einer kleinen, nur aus 2 Elementen bestehenden, aber stark erregten Bunsen'schen Batterie, als Elektrolyt schwach mit chemisch reiner Schwefelsäure angesäuertes Wasser, als Anode ein Platinblech und als Kathode ein diesem in circa 2 Zoll Entfernung gegenüberstehendes quadratzollgrosses Palladiumblech von der Dicke eines starken Notenpapiers, welches zuvor auf galvanischem Wege innerhalb einer Chlorpalladiumlösung auf bei-

Digitized by Google

den Seiten mit einer ziemlich dicken Schicht locker anhaftenden sogenannten Palladiumschwarzes überzogen worden war. Wenn das so mit seiner höchst wirksamen Oberfläche vorgerichtete Palladiumblech während eines circa viertelstündigen Geschlossenseins der Kette mit Wasserstoff gesättigt erschien, entwickelte dasselbe, nachdem es behende aus dem angesäuerten Wasser herausgehoben und schnell mit zartem Fliesspapier abgetrocknet worden war, in wenig Augenblicken eine Hitze von mindestens 200° C. Umwickelte ich das aus dem angesäuerten Wasser gezogene und sorgfältig abgetrocknete Blech ohne Zeitverlust recht fest mit Schiesswolle, so sah ich letztere nach Verlauf von ungefähr 3 bis 5 Secunden explodiren; das Blech erschien jedesmal nach erfolgter Erhitzung, obwohl dasselbe im natürlichen, unpräparirten Zustande mit der Hand kaum zu biegen war, ganz auffällig gekrümmt.

Da meinen Beobachtungen zufolge reiner absoluter Aether die Eigenschaft hat, den von dem Palladiumblech absorbirten Wasserstoff in verhältnissmässig kurzer Zeit daraus gasförmig wieder in Freiheit treten zu lassen, so glaubte ich anfangs, auf diese Weise ein einfaches Mittel entdeckt zu haben, den vom Palladium absorbirten Wasserstoff volumetrisch bestimmen zu können; bei fortgesetzten Versuchen fand ich indess, dass, wenn gleich beim Einlegen genannten Blechs in den Aether eine stürmische Entwicklung von Wasserstoffgas augenblicklich sich kundgiebt, diese Entwicklung doch nach und nach immer schwächer wird und dass schliesslich selbst die bereits angesammelte Gasmenge in einiger Zeit völlig verschwindet, d. h. *vom Aether absorbirt wird.* Ob, was sehr wahrscheinlich ist, durch diese Aufnahme activen Wasserstoffs die Constitution des Aethers verändert, resp. eine neue Verbindung gebildet wird, habe ich zur Zeit noch nicht näher untersucht.

Um zu zeigen, dass der vom Palladium absorbirte Wasserstoff bei seiner Freiwerdung sich wirklich im erregten oder activen Zustande befindet, ähnlich wie der bei der Elektrolyse freiwerdende Sauerstoff (als Ozon) im activen Zustande aufzutreten pflegt, braucht man nur 1 oder 2 Minuten lang das mit Wasserstoff beladene Palladiumblech in eine ver-

Digitized by Google

dünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu legen, und dann der Lösung einige Tropfen Ferridcyankaliumlösung zuzusetzen, um sogleich einen tief dunkelblau gefärbten Niederschlag von Berlinerblau entstehen zu sehen, in Folge der Reduction des schwefelsauren Eisenoxyds in schwefelsaures Eisenoxydul.

Da ich vor mehreren Jahren*) nachgewiesen, dass das von Gore entdeckte sogenannte explosive Antimon, d. h. die auf elektrolytischem Wege aus einer Chlorantimonlösung sich an der Kathode ablagernde Metallmasse nicht aus reinem metallischen Antimon besteht, sondern auch wechselnde Mengen von Chlor enthält, mithin das Antimon zu Chlor ein ähnliches Verhalten zu erkennen giebt, wie Palladium zu Wasserstoff, so prüfte ich, ob ein Antimonstab, der zuvor auf galvanischem Wege in einer Brechweinsteinlösung oberflächlich mit einer grauen porösen Schicht metallischen Antimons überzogen worden war, in schwach angesäuertem Wasser als Kathode fungirend, gleich dem Palladium, auch Wasserstoff möchte in sich aufnehmen. Ich fand in der That, dass dem so sei, obwohl die Menge des innerhalb einer gewissen Zeit absorbirten Wasserstoffs eine verhältnissmässig sehr geringe war. Bringt man nämlich den in dem angesäuerten Wasser längere Zeit als Kathode wirksam gewesenen Antimonstab in einen mit absolutem Aether gefüllten Glascylinder, so sieht man hier schnell auf einander folgende kleine Bläschen absorbirt gewesenen Wasserstoffgases emporsteigen.

3) Die Erzeugung von glänzenden Platinüberzügen auf Glas, Porcellan, Steingut u. dergl.

Zum Gelingen eines vollkommen fehlerfreien silberglänzenden Platinüberzugs auf Porcellan oder Glas ist die Anwendung eines möglichst säurefreien, völlig trockenen Platinchlorids ein wesentliches Erforderniss. Zu dem Ende überschütte man in einem kleinen porcellanenen Mörser das trockene Platinchlorid mit *Rosmarinöl (Oleum anthos)*, durch-

*) Vergl. Jahresber. von 1856—57, p. 21; dies. Journ. 73, 484.

Digitized by Google

knete es mit einem Pistill, unter öfterem (circa dreimaligem) Erneuern des Oels, so lange, bis endlich aus dem bräunlich rothen Chloride eine pechschwarz aussehende, weiche, pflasterartige Masse geworden, in welcher man keine unzersetzten Chlorplatin-Partikelchen mehr wahrnehmen darf. Das Rosmarinöl färbt sich durch eine theilweise Aufnahme von Chlor aus dem Chlorplatin bei diesem Durchkneten mehr oder weniger gelb. Ist endlich der Zeitpunkt eingetreten, bei welchem alles Chlorplatin sich in besagte schwarze pflasterartige Masse verwandelt hat, dann zerreibe man mittelst eines Pistills, nach Entfernung des Rosmarinöls, dieselbe mit etwa dem fünffachen Gewichte *Lavendelöl,* so lange, bis sie zu einem dünnflüssigen *vollkommen homogenen* Fluidum geworden. Man überlasse nunmehr dasselbe etwa $^1/_2$ Stunde lang sich selbst, denn erst nach Ablauf dieser Zeit lässt die Masse sich mit Vortheil zum Platiniren verwenden.

Zur Erzeugung eines Platinlüsters ist jetzt nur erforderlich, die Masse mittelst eines zarten, weichen Pinsels auf die betreffenden, aus Porcellan, Steingut oder Glas bestehenden Gegenstände ganz gleichförmig und *in möglichst dünner Schicht* aufzutragen. In je dünnerer Schicht nämlich die Masse auf die Gegenstände mit dem Pinsel aufgetragen wird, um desto glänzender fällt nachher auch der Platinüberzug aus. Sind die Gegenstände endlich regelrecht und ganz dünn mit der Lüstermasse überstrichen, dann hat man nur nöthig, sie einige Minuten lang, entweder in einer Muffel, oder mit Vorsicht über der Flamme eines Bunsen'schen Leuchtgasgebläses, einer ganz schwachen, kaum sichtbaren Rothglühhitze auszusetzen. Die Gegenstände kommen dabei, ohne irgend einer Nachhülfe zu bedürfen (falls nur die genannte Temperatur nicht überschritten wurde) mit einem unvergleichlich schönen silberglänzenden Lüster direct aus dem Brande.

Ist der Platinüberzug auf den Gegenständen vielleicht durch irgend ein Versehen mangelhaft ausgefallen, oder hat man nach erfolgtem Brande Bruchstücke zu beklagen, so lässt sich durch das folgende höchst einfache *galvanische Verfahren* jede Spur Platin von den schadhaften Gegenständen, ohne genöthigt zu sein seine Zuflucht zum Königswasser zu neh-

Digitized by Google

men, mit Leichtigkeit wiedergewinnen. Man braucht sie nämlich nur mit *gewöhnlicher Salzsäure zu überschütten und dann mit einem Zinkstäbchen zu berühren;* blitzschnell sieht man dabei, in Folge einer sowohl an der oberen wie unteren Fläche des als Kathode fungirenden Platinüberzugs eintretenden Wasserstoffgasentwicklung, die glänzende Metallschicht in unendlich zarter Blättergestalt von der porcellanenen oder gläsernen Unterlage sich ablösen und zum Theil, trotz der specifischen Schwere des Platinmetalls, schwimmend auf das Säureniveau emporsteigen. Durch Entfernen der Salzsäure mittelst Filtration gewinnt man auf diese Weise alles sonst als verloren zu betrachtende Platin wieder und hat sonach nicht den geringsten Verlust an besagtem Metalle zu beklagen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass man nur allemal so viel von der Platinirungsflüssigkeit anfertige, als man für einen Tag benöthigt ist, indem bei längerem Aufbewahren dieselbe an Güte verliert.

Das eigentlich Wirksame in der bei der obigen Behandlung von Platinchlorid mit Lavendelöl hervorgehenden Masse ist, meinen Beobachtungen zufolge, ein dabei sich bildendes organisches Platinsalz, welches man in der That auch in kleinen länglich oktaëdrischen, schwach gelb gefärbten Krystallen aus einer etwas grösseren, mit Alkohol vorsichtig überschütteten Menge Flüssigkeit nach einiger Zeit erhalten kann. Die Krystalle haben die Eigenschaft, sich bei Annäherung einer brennenden Kerze mit hellleuchtender Flamme zu entzünden und blendend weisses Platin in compactem Zustande zu hinterlassen.

Nach der hier von mir in der uneigennützigsten Weise mitgetheilten Methode, Glas u. s. w. mit einer dünnen silberglänzenden Schicht Platin zu bekleiden, wird es jetzt den in der Anfertigung optischer Gläser bewanderten Industriellen nicht mehr schwer fallen, mit Platin bekleidete Hohlspiegel aller Art, sowohl kleinere für Mikroskope, wie solche von grösseren Dimensionen für astronomische Zwecke herzustellen.

Digitized by Google

4) Ueber Schwarzfärbung der zu Dachbedeckungen dienenden Zinkbleche.

Um Zinkblechen, welche zur Dachbedeckung verwendet werden sollen, eine *dauerhafte*, zugleich gegen Oxydation schützende *Schieferfarbe* zu geben, verfahre man auf folgende Weise: Man überschütte in einer Porcellanschale 1 Gewichtstheil sogenannte Kupferasche (Kupferglühspan) mit Königswasser (einem aus 3 Th. gewöhnlicher Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereiteten Säuregemisch), erwärme so lange, bis unter Aufbrausen und Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen die Auflösung der Kupferasche erfolgt ist, setze hierauf der grünen Kupferchloridlösung 64 Gewichtstheile Wasser zu und filtrire. In diese Flüssigkeit senke man nun das zu färbende gehörig gereinigte Zinkblech auf *wenige Augenblicke* ein, spüle dasselbe hierauf oberflächlich mit Wasser ab, lasse es an der freien Luft abtrocknen und tauche es nunmehr, gleichfalls nur auf wenige Augenblicke, in eine Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von 1 Gewichtstheil schwarzem Pech und 2 Gewichtstheilen natürlichem Asphalt in 12 Gewichtstheilen Benzol oder leichtem Steinkohlentheeröl erhält. Nach erfolgtem Trocknen des Harzüberzugs reibe man das Blech, zur Hervorrufung eines gewissen matten Glanzes, mit Baumwolle oder baumwollenem Zeuge.

Zu dem hier kurz angedeuteten, in der Praxis sich bereits bewährten, Verfahren der Schwarzfärbung von zur Dachbedeckung dienenden Zinkblechen ward ich veranlasst durch die Anfrage eines Industriellen: „wie sich wohl am Zweckmässigsten dem so blendenden Lichtreflexe neuer Zinkbedachungen möchte vorbeugen lassen?“

---

5) Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak.

Als ein solches hat sich mir jüngst das sogenannte *Alkannin* zu erkennen gegeben, und zwar als noch weit wirksamer, wie der vor einiger Zeit von mir zu demselben Zweck empfohlene schwach angesäuerte Farbstoff aus den Blättern der Zier-

Digitized by Google

pflanze von „*Coleus Verschaffelti*“ *). Das Alkannin, ein Extract aus der Alkannawurzel, welches gegenwärtig von Hirzel in Leipzig fabrikmässig dargestellt wird, löst man zu dem Ende in absolutem Alkohol auf und imprägnirt mit der prachtvoll roth gefärbten (nicht allzu concentrirten) Flüssigkeit Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die man nach erfolgtem Trocknen in wohlverkorkten Gläsern aufzubewahren hat. Beim Gebrauch benetzt man einen solchen Papierstreifen allemal zuvor schwach mit destillirtem Wasser. Die geringste Spur freien Ammoniaks *bläut* den rothgefärbten Papierstreifen. Um z. B. Ammoniak im gewöhnlichen Leuchtgase oder im Tabak- oder Cigarrenrauche nachzuweisen, bedarf es der Einwirkung dieser Stoffe auf besagte Papierstreifen für nur wenige Augenblicke. Selbstverständlich lassen sich mit dieser alkoholischen Alkanninlösung imprägnirte und dann mit einer sehr verdünnten Lösung von *kohlensaurem Natron* behandelte *blau gefärbte* Papierstreifen auch zur Nachweisung der geringsten Spuren freier Säuren mit Vortheil verwenden.

Die mit einer alkoholischen Alkanninlösung imprägnirten Papiere haben vor den mit dem schwach angesäuerten Farbstoff der Blätter von *Coleus* gefärbten Papierstreifen auch das noch voraus, dass sie beim Aufbewahren nicht, wie diese, brüchig und mürbe werden, sondern unbegrenzt lange, ohne sich im mindesten zu verändern, aufbewahrt werden können.

6) Wirksamstes Amalgam für Elektrisirmaschinen.

In der Absicht, ein wo möglich noch wirksameres Amalgam, als die bekannte, aus 2 Th. Quecksilber, 1 Th. Zinn und 1 Th. Zink bestehende Kienmeyer'sche Legirung, für Reibkissen an Elektrisirmaschinen zu erzielen, habe ich seiner Zeit sehr umfangreiche Versuche, insbesondere mit Zusätzen stark elektropositiver Metalle zu völlig reinem Quecksilber angestellt, unter anderen mit Kalium, Natrium, Cadmium und Thallium, aber keine besonders befriedigenden Resultate dadurch erzielt. Schliesslich erwies sich mir ein aus 2 *Ge-*

*) Vergl. Jahresber. von 1865—66, p. 51; dies. Journ. **101**, 290.

Digitized by Google

wichtstheilen chemisch reinen Zinks und 1 *Gewichtstheil Quecksilber* bereitetes Amalgam als am wirksamsten, und zwar weit wirksamer noch, als das oben erwähnte Kienmeyer'sche Amalgam. Zur Bereitung desselben bringt man das abgewogene Quantum Zink in einem eisernen Schmelzlöffel in Fluss und setzt dann vorsichtig, unter Umrühren mittelst eines irdenen Pfeifenstiels, das Quecksilber hinzu. Man erhält nach dem Erkalten eine ausserordentlich spröde, leicht zu pulvernde Legirung von silberweisser Farbe, die in verschlossenen Gläsern in compactem Zustande aufbewahrt, sich unbegrenzt lange wirksam erweist, und von der man dann je nach Bedarf, nur die jedesmal nöthige Menge durch Zerkleinern in einem Porcellanmörser und Anreiben mit etwas Talg entnimmt.

---

7) Neue Bereitungsweise reinen Sauerstoffgases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur.

Lässt man, meinen Beobachtungen zufolge, ein sogenanntes Ozonid mit einem Antozonid unter gleichzeitiger Mitwirkung *einer ganz schwachen Säure* zusammentreten, so entwickelt sich reinstes Sauerstoffgas. Am zweckmässigsten hierzu erweisen sich das *Bleisuperoxyd* und das *Baryumsuperoxyd.* Ueberschüttet man zu dem Ende (etwa in einer tubulirten, mit Trichterröhre versehenen Retorte) ein aus gleichen Gewichtstheilen Bleisuperoxyd und Baryumsuperoxyd bestehendes Gemisch (welches sich willkührlich lange, ohne zersetzt zu werden, aufbewahren lässt) mit *ganz schwacher* Salpetersäure (von circa 9° Baumé), so sieht man augenblicklich einen ruhigen Strom reinsten, von Ozon und Antozon völlig freien Sauerstoffgases sich entwickeln, und zwar in Folge von zunächst auftretendem Wasserstoffsuperoxyd, welches im Momente seines Entstehens durch die Gegenwart des Bleisuperoxyds in Wasser und gewöhnlichen inactiven Sauerstoff zerfällt.

Digitized by Google

8) Stahlfedern mit einem goldähnlichen Ueberzuge zu versehen.

Verkupfert man auf galvanischem Wege mittelst einer Kaliumkupfercyanürlösung blanke Stahlfedern mässig stark und überzieht sie hierauf, gleichfalls unter Mitanwendung einer aus wenigen Elementen bestehenden Volta'schen Batterie, mit einer dünnen Zinkschicht (durch Zerlegung einer mässig concentrirten Lösung von Zinkvitriol), trocknet sie hierauf sorgfältig, putzt sie mit etwas Schlemmkreide gehörig blank und senkt sie schliesslich in siedendes Lein- oder Baumöl, so sieht man innerhalb weniger Secunden die Oberfläche derselben sich scheinbar vergolden. Es findet nämlich, meinen Beobachtungen zufolge, schon bei einer Temperatur von 160° C. eine wirkliche Durchdringung des Kupfers und Zinks, resp. die Bildung von sogenanntem Tombak statt.

---

9) Einfaches Broncirungsverfahren.

Meinen Beobachtungen zufolge ist eine nicht zu verdünnte Wasserglaslösung das geeignetste Bindemittel zur Befestigung aller Arten von Broncepulver auf Holz, Steingut, Porcellan, Bilderrahmen, Spiegelrahmen u. s. w. Zu dem Ende hat man nur nöthig, den betreffenden Gegenstand mittelst eines zarten Pinsels ganz dünn mit der Wasserglaslösung zu bestreichen und unmittelbar darauf das zarte, in einem mit feiner Gaze überbundenen Glase mit weiter Mündung befindliche Broncepulver aufzustäuben, den Ueberschuss des Pulvers durch schwaches Klopfen vom Gegenstande zu entfernen, und ihn hierauf, falls der broncirte Gegenstand aus Porcellan oder Steingut besteht, schwach zu erwärmen. Das Broncepulver haftet nach dieser Procedur so fest auf dem betreffenden Gegenstande, dass dieser selbst eine Politur mit einem Achatstein verträgt. Besonders zur Ausbesserung schadhaft gewordener Bilder- und Spiegelrahmen dürfte dieses einfache Verfahren sich empfehlen.

Digitized by Google

10) Bewährteste Mittel zur Entfernung verschiedener Flecke aus ungefärbten leinenen und baumwollenen Geweben.

Eine jüngst an mich ergangene Aufforderung von Seiten mehrerer Mitglieder unseres physikalischen Vereins war die Veranlassung zur Besprechung des in der Ueberschrift genannten, schon so vielfach andererseits ventilirten Gegenstandes. Als das bewährteste Mittel zur Entfernung der von *Rothwein* oder *Heidelbeeren* herrührenden Flecken aus Tischdecken, Servietten u. dgl. empfiehlt sich, die befleckten Stellen mit fein pulverisirter Weinsäure dünn zu bestreuen und dann mit Javelle'scher Lauge (unterchlorigsaurer Natronlösung) zu überschütten. Zur Entfernung von *Silberflecken* (herrührend von Silbersalzlösungen) bewährt sich immer noch am besten die vorsichtige Anwendung einer warmen concentrirten Lösung von Cyankalium. Zur Entfernung von *Tintenflecken*, eine *concentrirte heisse* Lösung von saurem oxalsauren Kali (sogenanntem Sauerkleesalz). Zur Vertilgung von (selbst jahrealten) *Rostflecken* ist nichts geeigneter, als die betreffende befleckte Stelle in eine *siedendheisse gesättigte* Lösung von Sauerkleesalz einzutauchen und dann mit recht feinem *Zinnstaub* zu bestreuen. Wie durch einen Zauber sieht man alle die hier angeführten Gattungen von Flecken, in Folge der Anwendung erwähnter Agentien, von Weisszeugen verschwinden.

VII.

Ueber die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl.

Von

Prof. A. Bauer und **Dr. E. Verson.**

(Aus d. 58. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Dec. 1868.)

Vor einiger Zeit*) hat einer von uns nachgewiesen, dass man durch Behandlung des Diamylenbromids ($C_{10}H_{20}Br_2$) mit alkoholischer Kalilösung einen neuen Kohlenwasserstoff er-

*) Dies. Journ. **96**, 220.

Digitized by Google

halten könne, welcher *Rutylen* genannt wurde, und gleichzeitig wurde auch gezeigt, dass sich dieses Rutylen leicht mit zwei Atomen Brom verbindet und Rutylenbromid ($C_{10}H_{18}Br_2$) bildet, von welchem in der oben citirten Abhandlung Folgendes gesagt wird:

„Das Rutylenbromid wirkt heftig und unter Bildung von Bromsilber auf trockenes essigsaures Silberoxyd ein, ebenso wird es rasch von weingeistiger Natronlösung zerlegt, und zwar bildet sich höchst wahrscheinlich bei beiden Processen ein in die Reihe der Terpene gehöriger Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$."

Wir haben diese Versuche neuerdings aufgenommen und es gelang uns in der That aus Rutylenbromid durch alkoholische Kalilösung eine etwas grössere Menge einer Flüssigkeit zu erhalten, welche einen nahezu constanten Siedepunkt von 156—160° C. zeigte und der Analyse unterworfen Resultate gab, welche ziemlich nahe mit den für die Formel $C_{10}H_{16}$ berechneten übereinstimmte. Allein, obgleich wir das erhaltene Product zu wiederholtenmalen der fractionirten Destillation unterwarfen und, sowohl mit ganz concentrirter alkoholischer Kalilösung, als auch mit Natriummetall in zugeschmolzenen Röhren, im Oelbade auf 200—220° C. erhitzten, so gelang es uns doch nicht, ein völlig reines Product zu erhalten. Namentlich wurde bei allen Verbrennungen, und wir haben deren wohl mehr als dreissig, mit Substanzen von verschiedener Bereitung vorgenommen, der Wasserstoffgehalt des Products zu hoch befunden.

Wir können übrigens auch kaum erwarten, genauere Resultate zu erhalten, so lange es uns nicht gelingt, eine etwas grössere Menge des Kohlenwasserstoffs zu bereiten, als wir bisher darstellen konnten, denn erstens ist es, selbst durch anhaltendes Erhitzen mit Natriummetall, kaum möglich die letzten Spuren von Brom zu entfernen, welche von den, bei der Bereitung des Rutylens sowohl wie bei der Bereitung des Rutylenbromids, immer entstehenden Bromsubstitutionsproducten herrühren.

Zweitens verbinden sich die Kohlenwasserstoffe Diamylen und Rutylen, und zwar namentlich der erstere, ebenso be-

Digitized by Google

gierig und unter denselben Umständen mit dem Sauerstoffe der Luft*) wie das gewöhnliche, natürliche Terpentinöl. Es ist daher schwierig, die Rohmaterialien selbst, in völlig reinem Zustande zu erhalten, und endlich muss noch erwähnt werden,

*) Wenn man ganz reines, vollkommen neutrales Diamylen längere Zeit in einer lose verkorkten Flasche stehen lässt, so findet man bald, dass sich der Geruch desselben wesentlich verändert und eigenthümlich ätherisch und terpentinartig wird, während gleichzeitig die Innenfläche des Korkes eine weisslich gelbe Farbe annimmt, wie wir dies bei solchen Korken beobachten, welche zum Verschliessen der mit Terpentinöl gefüllten Flaschen dienen. Das so veränderte Diamylen zeigt keinen constanten Siedepunkt, reagirt stark sauer und wirkt bleichend wie sauerstoffhaltiges Terpentinöl.

Durch die Elementaranalyse kann man leicht zeigen, dass Sauerstoff zum Diamylen getreten ist, und wir führen hier die Resultate der Verbrennung von zwei Sorten von Diamylen an, welche durch zwei Jahre in unserem Laboratorium aufbewahrt waren. Die Resultate der Analyse A wurden mit solchem Producte erhalten, welches in einer halbgefüllten Flasche aufbewahrt war, während die Resultate der Analyse B mit solchen Diamylen erhalten wurden, welches in einer ganz gefüllten und mit Kork und Thierblase verschlossenen Flasche aufgestellt war.

	Reines Diamylen	Analyse A	Analyse B	
	Siedep. 165° C.	Siedep. 150—170° C.	140—150° C.	150—170° C.
Kohlenstoff	85,7	82,91	77,71	81,07
Wasserstoff	14,3	14,28	14,08	14,70
Sauerstoff (Differenz)	0,0	2,81	8,75	4,23
	100,0	100,00	100,00	100,00

Beim Schütteln des sauer gewordenen Diamylens mit gepulvertem kohlensauren Kalk wurde ein in Wasser lösliches Kalksalz erhalten, welches der Analyse unterworfen, Resultate gab, die mit den für essigsauren Kalk berechneten sehr nahe übereinstimmten, und es ist wohl nicht zu zweifeln, dass bei der Oxydation des Diamylens an der Luft niedrige Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden.

Es mag hier noch die Erwähnung Platz greifen, dass auch das *Diamylenoxyd* durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft verändert wird. Es wird dick, färbt sich gelblich, nimmt einen höheren Siedepunkt an und reagirt sauer; verhält sich also ähnlich wie das Diamylen selbst. Die Analyse des, durch Oxydation veränderten Diamylenoxyds, aus welchem durch Destillation ein bei 180—200° C. siedender Theil abgeschieden wurde, gab Resultate, welche mit den für das Monoacetat des Diamylenoxyds

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ H.C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$$

Digitized by Google

dass bei der Einwirkung von *alkoholischer* Kalilösung auf Diamylenbromid sowohl wie auf Rutylenbromid nicht unbeträchtliche Mengen von zusammengesetzten Aethern gebildet werden, an deren Entstehung das Aethyl des Alkohols selbst Antheil nimmt, und welche Aether überhaupt häufig bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf die Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Diese Aether sind aber eine doppelte Quelle für Verunreinigung, denn einerseits ist es schwer, die letzten Antheile derselben zu entfernen, und andererseits wirkt später, wenn man zur letzten Reinigung schreitet und die Substanz mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird, dieses Metall unter Wasserstoffentwicklung auf die zusammengesetzten Aether ein und es scheint, dass sich der Wasserstoff unter diesen Umständen zu dem erhaltenen Kohlenwasserstoff hinzu addirt, woraus sich eben die zu hohe Wasserstoffbestimmung erklären liesse.

Uebrigens geben wir in Folgendem die Resultate derjenigen Analyse, welche den für die Formel

$$C_{10}H_{16}$$

berechneten Zahlen am nächsten stehen:

0,287 Grm. Substanz gaben 0,924 Grm. Kohlensäure und 0,328 Grm. Wasser. 100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	87,8	88,24
Wasserstoff	12,6	11,76
	100,4	100,00

Eine Dampfdichtenbestimmung, welche mit der bei 155 bis 160° C. siedenden Substanz nach der Methode von Dumas vorgenommen wurde, ergab zwar keine ganz genauen Resultate, liess aber dennoch keinen Zweifel darüber, das unser Kohlenwasserstoff nach der *einfachen* Formel, $C_{10}H_{16}$, zusammengesetzt ist.

In Folgendem sind die bei dieser Bestimmung erhaltenen Resultate zusammengestellt:

---

berechneten genau übereinstimmten. Die Menge des erhaltenen Products war jedoch zu gering, um die Zusammensetzung dieses Körpers mit völliger Sicherheit festzustellen.

Digitized by Google

Gewicht der Ballons mit Dampf . . .	28,1496
„ „ „ „ Luft . . .	17,5286
Differenz	0,6210
Temperatur der Wage	19° C.
Temperatur beim Zuschmelzen .	138° C.
Reducirter Barometerstand . . .	751,53 Mm.
Capacität des Ballons	255 C.C.
Zurückgebliebenes Luftvolumen .	2 C.C.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 4,32; für die Formel, $C_{10}H_{16}$, berechnet sich dieselbe zu 4,70.

Der neue Kohlenwasserstoff ist völlig farblos und wasserhell, hat einen stark an Terpentinöl erinnernden Geruch, welcher besonders dann hervortritt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Er brennt, angezündet mit hellleuchtender russender Flamme. Lässt man zu der auf — 17° C. abgekühlten Verbindung Brom tropfen, so verbinden sich die ersten Tropfen desselben ohne Bromwasserstoffentwicklung mit dem Kohlenwasserstoff; bei Zusatz einer grösseren Menge von Brom tritt aber auch unter diesen Umständen eine heftige, von Bromwasserstoffentwicklung begleitete Reaction ein. Aehnlich, aber viel schwächer reagirt Jod. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein und in rauchender Schwefelsäure löst sich unsere Substanz unter starker Bräunung auf. Wässrige, sowie gasförmige Salzsäure, wirken schon in der Kälte auf diesen Kohlenwasserstoff ein und verbindet sich mit demselben.

Wir haben durch mehrere Stunden einen raschen Strom von salzsaurem Gase durch einige Gramme unserer Verbindung hindurchgeleitet, wobei die letztere durch umgebendes Wasser immer auf etwa 10° C. abgekühlt war. Es trat sehr bald eine starke Bräunung des Products ein und nachdem das Durchleiten beendet war, wurde die Flüssigkeit herausgenommen, mit wässriger Kalilösung gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 180 bis 200° C. destillirende Partie zersetzte sich unter Schwärzung und starker Salzsäureentwicklung. Die unter 180° C. destillirenden Theile enthielten wohl noch kleine Mengen des unverbundenen Kohlenwasserstoffs. Bei etwa 180° C. jedoch

Digitized by Google

ging ein fast ungefärbtes Product über, welches nach Salzsäure roch, und der Analyse unterworfen, folgende Resultate gab:

0,2081 Grm. Substanz lieferten 0,2144 Grm. Wasser und 0,5829 Grm. Kohlensäure und 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,1097 Grm. Chlorsilber.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	76,41	77,8
Wasserstoff	11,44	10,6
Chlor	11,24	11,7
	99,09	100,1

Diese Zahlen stimmen also sehr nahe mit der für die Formel

$$2(C_{10}H_{16}) + HCl$$

berechneten überein und wir müssen demnach annehmen, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf unseren Kohlenwasserstoff ein flüssiges Hemichlorhydrat gebildet wurde.

Die Versuche, welche wir unternahmen, um aus unserem Kohlenwasserstoff eine Verbindung mit Wasser herzustellen, gaben ein negatives Resultat, wobei jedoch erwähnt werden muss, dass diese Versuche nur mit ganz kleinen Quantitäten des nicht ganz reinen Products vorgenommen wurden.

Die Entstehung*) des neuen Kohlenwasserstoffs aus Amylen wird durch die folgenden Gleichungen völlig erklärt.

1) Zwei Moleküle Amylen bilden ein Molekül Diamylen;

$$C_5H_{10} + C_5H_{10} = C_{10}H_{20}.$$

2) Diamylen bildet mit Brom Diamylenbromid und dieses mit alkoholischer Kalilösung Rutylen:

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2KHO = 2KBr + H_2O + C_{10}H_{18}.$$

3) Rutylen bildet mit Brom Rutylenbromid und dieses mit Kalilösung den neuen Kohlenwasserstoff:

$$C_{10}H_{18}Br_2 + 2KHO = 2KBr + H_2O + C_{10}H_{16}.$$

Der Zusammensetzung nach gehört dieser Kohlenwasserstoff offenbar in die Terpenreihe, welche so reich an isomeren und polymeren Gliedern ist.

*) Bezüglich des bei der Bereitung unseres Kohlenwasserstoffs beobachteten Ganges verweisen wir auf das, was Bauer über die Bereitung des Rutylens aus Diamylen angegeben hat (Sitzb. d. kais. Akad. zu Wien. Bd. 51. Mai 1865; dies. Journ. a. a. O.).

Digitized by Google

Vergleicht man jedoch die Eigenschaften der einzelnen Glieder dieser Reihe mit den Eigenschaften unseres Products, so findet man eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften unseres Products und jenen des sogenannten *Terebens**) und wir sind geneigt, den von uns dargestellten Kohlenwasserstoff als mit dem Tereben identisch zu halten.

Das Tereben ist aber das Product der Umwandlung aller in der Natur vorkommenden Terpentinölsorten, ja überhaupt der natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Berthelot, welcher, wie uns scheint, zuerst auf diesen wichtigen Umstand aufmerksam gemacht hat, sagt vom Tereben:

„Le térébène est le terme commun et stable auquel tous les carburs $C_{10}H_{10}$ viennent aboutir, lorsqu'on les soumet à une série d'actions modificatrices. Il est caracterisé par sa stabilité relative plus considérable et par son atomicité moindre“ **).

Diese geringe Affinität des Terebens gegenüber dem Terpentinöl und Citronenöl etc. äussert sich namentlich dadurch, dass dasselbe mit der Salzsäure nur ein Hemi-chlorhydrat bildet, während die natürlichen Terpene theils ein Mono-, theils ein Dichlorhydrat bilden und dadurch, dass es mit Wasser, welches mit einer so schwachen Affinität begabt ist, keine Verbindung einzugehen vermag. In welch' naher Beziehung übrigens das Tereben zu den natürlich vorkommenden Terpenen steht, geht daraus hervor, dass letztere so leicht wie z. B. durch blosses Erhitzen mit den schwächsten Säuren, als der Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure etc., ja durch Erhitzen allein, in Tereben umgewandelt werden.

Die Ansicht Berthelot's, nach welcher das Tereben das Endproduct der Umwandlung aller natürlichen Terpene ist, erscheint uns daher völlig gerechtfertigt, und wird durch unsere Arbeit nur vollkommen bestätigt.

Man muss unseren Kohlenwasserstoff offenbar als das

---

*) Deville, Compt. rend. t. 12, p. 394.

**) Leçons de Chimie professées en 1864 et 1865, p. 239.

Digitized by Google

synthetisch gebildete Tereben betrachten und wird begreifen, dass es bei dem eingeschlagenen Verfahren kaum zu erwarten war, ein anderes Glied der Terpenreihe zu erhalten als eben das Tereben, denn wäre selbst Terpentinöl einen Augenblick gebildet worden, so wäre es sofort durch die energisch, unter Temperaturerhöhung, wirkenden Reagentien in Tereben umgewandelt worden.

Natürliches, optisch wirksames Terpentinöl, könnte daher nur durch eine Reihe von sehr schwach wirkenden Reactionen, bei denen jede Temperaturerhöhung vermieden würde, gebildet werden. Solche Mittel stehen uns jedoch bisher kaum zu Gebote.

Ueberdies ist eine der charakteristischen Eigenschaften des natürlichen Terpentinöls, die nämlich die Ebene des polarisirten Lichtstrahls abzulenken, bei unserem Rohstoff dem Amylen nicht zu beobachten, obgleich dieser Körper aus (theilweise) optisch wirksamem Amylalkohol entstand. Es ist daher auch wenig Hoffnung vorhanden, aus diesem Material eine andere, als ebenfalls die optisch unwirksame Modification des Terpentinöls zu erhalten.

Als diese Modification muss aber unser *Tereben* betrachtet werden.

Werfen wir nun nochmals einen Blick auf die Entstehung des Terebens aus dem zweiatomigen Diamylen, so sehen wir, dass ersterer Körper durch Austritt von vier Wasserstoffatomen aus letzterem entstand. Denn wir haben folgende Gleichung:

$$C_{10}H_{16} = C_{10}H_{20} - 4H,$$

welche diesen Vorgang ausdrückt.

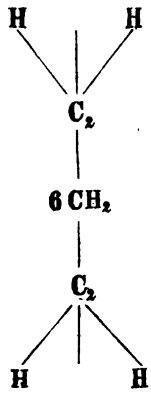
Da aber das Diamylen zweiatomig ist, so sollte das Tereben, wenn es bei der Entstehung keine Affinitäten einbüsst, sechsatomig sein. Wir wissen aber aus dem oben Gesagten, dass sich gerade das Tereben durch eine sehr schwache Affinität auszeichnet und mit der Salzsäure blos ein Hemichlorhydrat bildet, während das natürliche Terpentinöl nicht nur ein Mono- sondern sogar ein Dichlorhydrat zu bilden vermag.

Wir glauben dies nur dadurch erklären zu können, dass wir annehmen, ein Theil der Kohlenstoffatome des Terebens

Digitized by Google

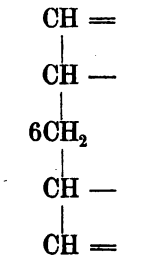
sei in einer ähnlichen Weise durch je zwei Affinitäten verbunden, wie dies Kekulé bei den Kohlenstoffatomen der Verbindungen der aromatischen Reihe annimmt.

Wir halten demnach das Tereben für einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff, welcher in der Mitte steht zwischen den Kohlenwasserstoffen der Fettsäurereihe und jenen der aromatischen Reihe und dessen zwei freie Atomigkeiten das Bestreben zeigen, sich gegenseitig zu sättigen und eine geschlossene Atomenkette zu bilden.



Wir schreiben demnach die Formel des Terebens wie nebenstehend.

Das natürliche Terpentinöl der Pinusarten unterscheidet sich vom Tereben, sowohl durch die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls abzulenken, als auch dadurch, dass es ein viel grösseres Bestreben zeigt, sich mit anderen Körpern zu verbinden, dass es also mehr Affinitäten frei hat als das Tereben und wir nehmen demnach an, dass dieser natürliche Kohlenwasserstoff, alle Kohlenstoffatome so verbunden enthält wie das in der Fettsäurereihe der Fall ist, und wir schreiben demnach dessen Formel wie nebenstehend.



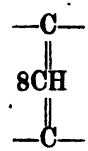
Das natürliche Terpentinöl ist somit sechsatomig, oder wenn die Kette (durch zwei Affinitäten) geschlossen ist, vieratomig. Es bedarf nun blos der Wärme oder der Einwirkung ganz schwacher Affinitäten, um einen Theil der freien Atomigkeiten des Terpentinöls zur Sättigung zu bringen, also ein Zusammentreten der Kohlenstoffatome, nach Art der aromatischen Reihe, zu bewirken und das Terpentinöl in seine inactive Modification, das Tereben umzuwandeln. In der That ist es ja bekannt, wie leicht es gelingt diese Umwandlung auszuführen.

Denkt man sich nun die Wasserstoffentziehung, durch welche das Tereben aus dem Diamylen entstand, noch weiter fortgesetzt und auf das Tereben selbst angewendet, so sieht

Digitized by Google

man, dass zunächst ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Cymols $C_{10}H_{14}$ und dann endlich ein anderes Product von der Zusammensetzung des Naphtalinhydrats $C_{10}H_{10}$, entstehen müsste, bei welch letzterem endlich alle Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Reihe mit einander verbunden sein müssten.

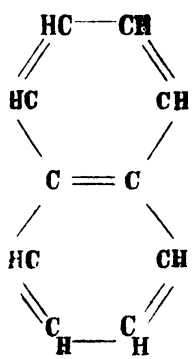
Durch noch weiter fortgesetzte Wasserstoffentziehung könnte schliesslich nur noch ein Product von der Zusammensetzung des *Naphtalins* resultiren, dessen rationelle Formel folgendermassen geschrieben werden müsste:



Bei diesem Kohlenwasserstoff sind daher, wenn die Kette offen ist, alle vier freien Affinitäten an zwei Kohlenstoffatomen zu finden und es erscheint daher die Beobachtung Berthelot's sehr gerechtfertigt, nach welcher beim Verbrennen des Naphtalins in den Leuchtgasflammen der Kohlenstoff dieses Körpers zuerst verbrennt und Kohlensäure bildet, der Wasserstoff aber erst später vom Sauerstoff angegriffen wird, so dass bei schwachem Luftzutritt neben Kohlensäure sogar Acetylen gebildet wird, was folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} C \\ 8CH \\ C \end{matrix} + 2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} CO_2 \\ 8CH \\ CO_2 \end{matrix} = 8CH + 2CO_2.$$

Unsere Formel stimmt übrigens der Hauptsache nach auch mit der von Dr. Erlenmeyer für das Naphtalin aufgestellten Formel überein, welche wie nebenstehend lautet. Denn auch diese Formel, welche zeigt, dass im Naphtalin zwei Benzolringe durch Kohlenstoffatome zusammengehalten werden, lässt vermuthen, dass gerade diese zwei verbindenden Kohlenstoffatome der Einwirkung von Sauerstoff oder anderen Reactionsmitteln in erster



Digitized by Google

Linie dargeboten werden. Sobald aber diese Atome an Sauerstoff treten, müssen auch die Benzolringe auseinanderfallen.

VIII.

Notizen.

1) Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre.

Von

Dr. Werner Schmid.

Die Reaction, welche Schönbein für Wasserstoffsuperoxyd im Regen angegeben, könnte möglicherweise auch auf salpetrige Säure gedeutet werden, da diese äusserst leicht im freien Zustande*) gegen Guajak reagirt, so dass Lösungen von jener bei fast unglaublicher Verdünnung Guajak noch tief bläuen, und da NO_3 und NH_3 eine Zeitlang ruhig nebeneinander bestehen können.

Indess beobachtet man bei weiter gehender Diluirung keinen Einfluss von nun zugesetztem Malzauszug.

Bei einem heftigen Regen am 26. c. zeigte sich, dass das Wasser an sich auf Guajak nicht wirkte, momentan aber auf Zusatz von Malzauszug; das Wasser war deutlich sauer, reducirte Uebermangansäure und gab selbst mit Jodkalium und Eisenvitriol eine, wenn auch sehr schwache Röthlichfärbung. Es sind hiermit nach meiner Ansicht auch die freien Halogene, die durch elektrische Entladungen denkbar wären, ausgeschlossen, weil direct auf Guajak wirkend, und es möchte vor der Hand kein anderer Stoff als Wasserstoffsuperoxyd der gedachten Wirkung als fähig können angesehen werden.

Breslau, 26. Mai 1869.

---

*) Alkalien, auch blos bis zur genauen Neutralisation zugesetzt, verhindern die Färbung. Das Regenwasser enthielt immer Ammon (Nessler's Reagens).

Digitized by Google

2) Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf Anilin.

Perkin machte vor langer Zeit die Beobachtung, die wahrscheinlich viele Chemiker gleich ihm gemacht haben, dass die Runge'sche Reaction auf Anilin mit Chlorkalk nicht immer die verlangte blaue Farbe giebt, sondern häufig eine mehr violette. Die blaue Farbe tritt stets sicher ein, wenn ein Anilinsalz mit sehr verdünnter Chlorkalklösung behandelt wird, und zwar nicht im Ueberschuss. (Man muss hinzufügen, und wenn die Lösung nicht zu sauer ist. D. Red.) Setzt man zu viel Chlorkalk hinzu, so entstehen braune Producte, die sich mit dem Blau mischen.

Die ersten Proben des Anilinfarbstoffs, die in den Handel aus Frankreich kamen, waren Anilinviolett und mittelst Chlorkalks dargestellt. Es entstand also die Frage, worauf beruht die Umwandlung des Blau in Violett und diese suchte der Vf. zu beantworten.

Wenn man eine bedeutende Menge kalter verdünnter Lösung des salzsauren Anilins mit sehr verdünnter Chlorkalklösung vermischt, bis möglichst viel blauer Farbstoff entstanden ist, und sättigt mit Kochsalz, so schlägt sich der Farbstoff nieder. Der Niederschlag ist schwarz, pechartig und sehr unrein und man entzieht ihm zuerst durch kalten Aether oder Benzol die braunen Beimengungen. Löst man ihn dann in Weingeist, so erhält man eine schöne blaue Lösung, welche einen besonderen Farbstoff enthält. Der Vf. will ihn *Runge's Blau* nennen. Diese Lösung giebt beim Verdampfen den Farbstoff mit kupfriger Oberfläche.

Runge's Blau ist das Salz einer organischen Base, die ganz verschieden ist vom Mauveïn. Vermischt man ihre alkoholische Lösung mit Kalilauge, so wird sie rothbraun, durch Säuren nachher aber wieder blau. Das Mauveïn, eben so behandelt, wird violett.

Das Sulfat der blauen Base ist schwer in Wasser löslich.

Runge's Blau färbt Seide blau bis blauviolett, hat aber weniger Anziehung zu der Seide als Mauveïnsalz.

Wegen der Unbeständigkeit des Salzes ist Reindarstellung für die Analyse bis jetzt nicht versucht. Erhitzt man

Digitized by Google

die weingeistige Lösung, so vertauscht sie sofort ihr Blau mit Anilinpurpur, welches durch etwas Schwefelsäure in Krystallen erhalten werden kann. Ja selbst in der Kälte findet diese Umwandlung in 24 Stunden statt.

Färbt man ein Stück Seide mit Runge's Blau aus und setzt einen Theil davon dem heissen Wasserdampf aus, so nimmt dieser sofort die Farbe des Anilinpurpurs an.

Also beruht Runge's Reaction nicht in der Erzeugung von Anilinpurpur, sondern in der eines blauen Farbstoffs, der in der Wärme in Mauvein übergeht.

Aus dieser Thatsache erklärt sich demnach, wie die Fabrikanten in der That das Anilinpurpur durch Einwirkung des Chlorkalks direct darstellen, weil sie bei ihren Operationen Wärme anwenden.

(Journ. Chem. Soc. [2] 7, 25.)

---

3) Das Canaüba-Wachs.

Der brasilianische Canaüba-Baum *(Copernicia cerifera)*, eine Palmenart, hat auf seinen jungen Blättern einen grünlichen wachsartigen Ueberzug, der unter dem Namen der Ueberschrift jetzt ein Handelsartikel ist. Man schüttelt die dem Stamm entnommenen Blätter, sammelt das Abfallende und schmilzt es in eine Masse zusammen.

Diese ist gelb, mit schwachem Stich ins Grün, weit härter als Bienenwachs, von 0,99907 spec. Gew. und etwa 84° C. Schmelzpunkt und enthält 0,14 p.C. Aschenbestandtheile.

Die chemischen Bestandtheile hat N. Story-Maskelyne zu erforschen gesucht, aber eine Trennung der verschiedenen fetten Säuren und Wachsalkohole ist ihm nicht vollständig gelungen. Was seine Untersuchung (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 87) ergeben, ist ungefähr Folgendes:

Alkohol entzieht dem Wachs 31,5 p.C. Lösliches, welches aus einer unbekannten harzähnlichen Materie in geringer Menge, sonst wesentlich aus Melissin von 86° C. Schmelzpunkt besteht. Die erstere, welche vorzugsweise durch die hochgelbe Farbe, welche sie der Lösung ertheilt, ausgezeichnet ist, wurde durch etwas Kali noch intensiver gelb und durch

Digitized by Google

nachherigen Zusatz von Bleizucker niedergeschlagen. — Das Melissin ist stets von kleinen Quantitäten eines anderen Körpers begleitet, der sich in den Flaschen in schönen Krystallen absetzt.

Das in Alkohol Unlösliche (68,5 p.C.) wurde durch Kali verseift, mit Bleisalz gefällt, die Bleiseife mit Alkohol ausgekocht und nach Entfernung des Alkohols aus dem Filtrat der trockene Rückstand desselben mit Aether ausgezogen; dabei erhielt man Bleisalze und noch eine Parthie Wachsalkohole aus der ätherischen Lösung.

Letztere vereinigte man mit den Resten aus dem löslichen Antheil, aus welchem das weisse Melissin auskrystallisirt war, und unterwarf sie einer gemeinschaftlichen Behandlung durch Auskrystallisiren aus siedendem Weingeist. Es wurde auf diese Weise (ausser noch etwas Melissin) zunächst ein bei 87° schmelzender Alkohol gewonnen, der sich vom Melissin durch seine Erstarrungsart unterschied und weiterhin ein Rückstand, aus dem Benzol einen Stoff von 88° C. Schmelzpunkt auszog, welcher sich durch erneute Krystallisation aus Benzol auf 96° und durch einige hierauf folgende Krystallisationen aus Aether auf 105° C. erhöhte. Dieser Stoff erstarrte krystallinisch, ähnlich wie Cerotinsäure, verseifte sich aber nicht mit wässeriger Kalilösung. Er bestand aus $C_{30}H_{62}O_3$.

Die Mutterlauge, aus welcher der bei 105° schmelzende Körper abgeschieden war, gab zuerst einen von 84° Schmelzpunkt, später Substanzen zwischen 80 und 84° Schmelzpunkt.

Bei nochmaliger Behandlung des Wachses mit Benzol und Alkohol im Gemenge erhielt der Vf. eine Lösung, aus welcher wie vorher Melissin und der bei 105° schmelzende Körper resultirten und bei weiterem Verarbeiten Wachsalkohole von Schmelzpunkten zwischen 72 und 83° C., darunter der bei 78° C. schmelzende in reichlicherer Menge. Dieser hatte die Zusammensetzung $C_{23}H_{48}O$, und wird vom Vf. irrthümlich als Cerotin angesprochen. Er verwandelte ihn in das krystallisirbare Jodid und dieses gab Zahlen entsprechend der Formel $C_{30}H_{61}J$ oder $C_{31}H_{63}J$ und einen Schmelzpunkt

Digitized by Google

von 67° C. Das schwefelsaure Kalisalz führte zu der Formel $C_{31}H_{63}KSO_4$.

Das Melissin konnte durch Erhitzen mit Natronkalk in seine Säure übergeführt werden, die bei 91° schmolz und beim Erkalten nadelförmig erstarrte; sie hatte die Zusammensetzung $C_{30}H_{60}O_2$ und ihr Silbersalz $C_{30}H_{59}AgO_2$.

Von den übrigen Wachsalkoholen vertrug keiner die Schmelzung mit Kali-Kalk, ohne sich tiefer zu zersetzen.

---

4) Nachträgliche Bemerkung zur Abhandlung über Schwefelkalium-Schwefeleisen *).

(Aus einem Briefe des Herrn Preiss, Prag den 25. Mai 1869.)

In Nummer 3 von „Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie 1869" hat R. Schneider eine Abhandlung, „neue Schwefelsalze", veröffentlicht, welche denselben Gegenstand bespricht, nämlich ein neues Kaliumeisensulfid, als die von mir unter dem 27. April Ihnen eingesendete.

Ich habe diese Verbindung schon vor zwei Jahren im Laboratorium des Züricher Polytechnikums dargestellt, durch anderweitige Beschäftigung aber war ich verhindert, die nähere Untersuchung derselben früher fortzusetzen als bis im letzten Semester am Prager Polytechnikum. Beendet war die Arbeit, so weit sie vorliegt, bereits im Monat Februar dieses Jahres.

Ich wünsche mit dieser Bemerkung nur etwaigen Zweifeln an der Selbstständigkeit und Originalität meiner Arbeit zu begegnen.

*) Dies. Journ. **107**, 10.

Digitized by Google

IX.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

XX. Einige Versuche über die Salze der Ceritbasen.

Von

H. Zschiesche.

In dieser Abhandlung sind die Atomgewichte H = 1, O = 8 etc. gebraucht.

Bekanntlich zeigen Didymsalzlösungen vor den Spalt eines Spectroskops gehalten einige schwarze Linien im Spectrum der Kerzenflamme, ähnlich den Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums. Diese Linien, nach ihrem Entdecker die Gladstone'schen genannt, erregten schon vor mehreren Jahren, als Czudnowicz im hiesigen Universitätslaboratorio seine Untersuchungen über die Ceritbasen anstellte, die Aufmerksamkeit des Herrn Professor Werther. Sie zeigten sich auch mit gleicher Schönheit, wenn ein Krystall eines Didymsalzes vor den Spalt gehalten wurde. Besonders eigneten sich hierzu die schönen grossen und klar durchsichtigen Krystalle der Doppelverbindung von Didymnitrat mit Magnesia-, Zink- oder Mangannitrat. Herr Prof. Werther kam nun auf den Gedanken, Didymoxyd einem Glasflusse einzuverleiben und Didymglasprismen zu schleifen. Durch dieselben wäre die Möglichkeit gewonnen worden, feste Punkte im Spectrum der Kerzenflamme zu besitzen, ähnlich den Fraunhofer'schen Linien im Solarspectrum. Schon vor 8 Jahren machte Czudnowicz in dieser Richtung hin, auf Veranlassung des Herrn Prof. Werther, Schmelzversuche. Es wurden dann die Gläser von einem hiesigen Mechaniker verschliffen, zeigten sich aber so voller Schlieren, dass sie zu optischen Zwecken unbrauchbar waren. Mehrere Jahre später theilte Herr Prof. Werther seine Ansichten Herrn Merz in München mit und derselbe versprach, in seiner Fabrik den Glasfluss schmelzen und Prismen schleifen zu lassen, falls ihm die

Digitized by Google

nöthige Menge Didymoxyd geliefert werden würde. Es gehörte dazu ein nicht unbeträchtliches Quantum, da nach einer Mittheilung des Herrn Merz es nöthig ist, einen Glashafen mit circa 50 Pfund Schmelze zu beschicken um schlierenfreie Stücke zu Prismen zu erhalten. Durch die Güte des Herrn Dr. Marquart erhielt Herr Prof. Werther $^1/_4$ Centner schwedischen Cerit, den ich zur Verarbeitung auf Didymoxyd zu besagtem Zwecke übernahm. Die Veranlassung lag nahe, bei so reichlichen Mengen eines jetzt verhältnissmässig seltenen Minerals über den technischen Zweck hinaus Untersuchungen anzustellen, besonders da die Kenntniss der Ceritbasen noch durchaus nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann, wenn auch in neuerer Zeit mancherlei Arbeiten über dieselben veröffentlicht worden sind. Jegel und Vogler (dies. Journ. **73**, 200), Czudnowicz (dies. Journ. **80**, 16; **82**, 277), Hermann (dies. Journ. **82**, 385), Holzmann (dies. Journ. **75**, 321; **84**, 76), Lange (dies. Journ. **82**, 129), Ch. Marignac (Ann. de Chim. et de Phys. **27**, 209), Beringer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **68**, 212), Rammelsberg (Ber. d. Berl. Akad. 1859; dies. Journ. **77**, 67; Pogg. Ann. **108**, 40, 435) u. a.

Die Aufschliessung des Cerits geschah nach der von Marignac (Ann. de Chim. et de Phys. **8**, 265) angegebenen Methode, indem das aufs Feinste geschlämmte Mineral mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt wurde. Als nach einigem Stehen eine heftige Einwirkung unter bedeutender Volumvermehrung und theilweisem Verdampfen der angewandten Säure eingetreten war, hatte sich die vorher braune Masse in ein weisses lockeres Pulver verwandelt. Dieses wurde der überschüssigen Säure durch mässiges Erhitzen beraubt, darauf fein gepulvert und unter fortdauerndem Umrühren in kleinen Portionen zu einer grossen Menge Eiswasser gesetzt. Dieses Wasser löst die Sulfate reichlich, wenn obige Vorsichtsmaassregel beobachtet wird, setzt man aber eine zu grosse Menge Salz auf einmal hinzu, so erstarrt dasselbe, ganz wie Gyps, zu einer schwerlöslichen Masse. Es wird dabei viel Wärme frei. Die so erhaltene gesättigte Lösung wurde, nachdem sie filtrirt war, mit einem an-

Digitized by Google

haltenden Strome von Schwefelwasserstoffgas behandelt, um die den Cerit begleitenden Metalle, Wismuth, Kupfer etc. abzuscheiden. Nach erfolgter Fällung wurde die filtrirte Lösung im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich die Sulfate so reichlich aus, dass die ganze Masse erstarrte. Die Mutterlauge wurde durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt, und nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure durch Oxalsäure ausgefällt.

Es hat diese Methode den Vortheil der Billigkeit gegenüber der von Jegel (dies. Journ. 73, 200) vorgeschlagenen. Derselbe fällt nämlich die ganze Menge der Ceritoxyde mit Oxalsäure, die bei dem darauf folgenden Glühen verloren geht. Der Verbrauch an Oxalsäure würde bei einigermaassen grösseren Mengen Cerit ein gar zu bedeutender werden.

Da die Trennung der Ceritbasen von einander nach den bisherigen Erfahrungen nur dann ausführbar ist, wenn das Cer sich im Zustande des Oxyduloxyds befindet, versuchte ich, die erhaltenen Sulfate, in so weit sie Cer waren, höher zu oxydiren. Da bisher nur die Methode der Glühung der Oxalate, Carbonate oder Nitrate an der Luft, oder Oxydation durch Einleiten von Chlor zu diesem Zwecke angewendet ist, versuchte ich, auf einem einfacheren Wege zu demselben Ziele zu gelangen.

1) Zuerst wurde mit starker Salpetersäure gekocht, ohne dass der erwünschte Erfolg eintrat.

2) Die Sulfate wurden mit kohlensaurem Natron gemischt und stark geglüht. Absicht war, eine Umsetzung zu schwefelsaurem Natron und kohlensauren Oxyden herbeizuführen. Dann war die Hoffnung vorhanden, dass bei stärker werdender Hitze die Kohlensäure entweichen, und das Ceroxydul Sauerstoff aufnehmen werde. Die hier gemachten Voraussetzungen traten nur zum Theil ein. Es erfolgte zwar Umsetzung, aber die entstandenen Ceritoxyde enthielten das meiste Cer als Oxydul, so dass sehr verdünnte Salpetersäure neben Lanthan und Didymoxyd auch viel Ceroxydul löste. Ausserdem liessen sich die entstandenen Oxyde ausserordentlich schwer auswaschen, da sie, mit Wasser behandelt, um das schwefelsaure Natron zu extrahiren, wochenlang in der

Flüssigkeit suspendirt blieben und ein Decantiren unmöglich machten. Auch das Filtriren hatte wegen bald eintretender Verstopfung der Filter seine Schwierigkeiten.

3) Die Sulfate wurden mit salpetersaurem Ammoniumoxyd vermischt einer gelinden Hitze ausgesetzt, um so Oxydation des Ceroxyduls zu erreichen. Auch diese Methode schlug fehl, indem bei der darauf folgenden Behandlung der erhitzten Masse mit Wasser sowohl als auch mit sehr verdünnter Salpetersäure immer Ceroxydulsalz in Lösung ging, obwohl eine grosse Menge von salpetersaurem Ammoniumoxyd verwendet worden war.

Die von Bunsen, modificirt von Jegel (dies. Journ. **73**, 200) angegebene Methode der Oxydation des Ceroxyduls durch Glühen bei Gegenwart von Magnesia führte auch nicht leicht zum Ziele, da alle die schon früher von Czudnowicz im hiesigen Laboratorium beobachteten Uebelstände eintraten. Die Magnesia lässt sich nämlich nicht so leicht von Didym und Lanthan trennen und es sind mehrmalige Lösungen und Ausfällungen aus stark mit Salmiak versetzten Lösungen durch Ammoniak nöthig, um die Magnesia zu entfernen. Dazu kommt noch, dass die Oxydhydrate der Erden ausserordentlich voluminös ausfallen und dem Auswaschen grosse Schwierigkeiten entgegensetzen. Das schlimmste aber ist, dass nicht alles Cer höher oxydirt wird, sondern dass sich noch etwas davon als Oxydul beim Lanthan und Didym findet (Czudnowicz, dies. Journ. **80**, 18). So fand sich auch bei einer Revision der in hiesiger Sammlung befindlichen, von Czudnowicz nach obigem Jegel'schen Verfahren dargestellten Lanthan- und Didympräparate, dass die meisten derselben noch cerhaltig waren, wenn auch nur spurenweis. Diese Beimengungen von Cer, die Czudnowicz übersehen hatte, konnten nur entdeckt werden durch die von Gibbs angegebene Methode (Sill. Americ. Journ. **37**, III, p. 352), indem das betreffende Salz mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd gekocht wurde. Hierbei tritt Oxydation des Ceroxyduls und in Folge dessen Gelbfärbung ein. Diese Reaction übertrifft an Feinheit die sonst vortreffliche Löthrohrprobe bei Weitem. Auf dieser Erkennungsart des Cers in Lanthan- und Didymsalzen

Digitized by Google

basirt neben der Erkennung des Didyms in Lösungen durch die Gladstone'schen Linien die Erkennung der Reinheit der Ceritoxyde, und es genügen diese beiden Reactionen um

1) ein didymfreies Cer,
2) ein didymfreies Lanthan,
3) ein cerfreies Didym,
4) ein cerfreies Lanthan,

als solches festzustellen. Bei dem gänzlichen Mangel einer charakteristischen Reaction auf Lanthan aber könnte im didymfreien Cer noch dieses vorhanden sein. Dagegen lässt sich wohl mit Recht annehmen, dass, wenn alles Didym aus dem Cerpräparat entfernt ist, auch das Lanthan mit demselben verschwunden ist. Viel schlimmer stellt sich die Sache, wenn es sich darum handelt, lanthanfreies Didym herzustellen, und reichen dann alle unsere bisher bekannten Hülfsmittel nicht hin um mit Bestimmtheit von einem reinen Didym zu reden. Unmittelbar nach dem Bekanntwerden der Gibbsschen Reaction auf Cer wurde nun zur Abscheidung des Cers, resp. zu Darstellung reiner Verbindungen desselben folgender Weg eingeschlagen.

Die Ceritsulfate wurden mit ziemlich starker Salpetersäure und Mennige versetzt und gekocht, und zwar wurde so viel Mennige genommen, dass sämmtliche Schwefelsäure der Sulfate an das Bleioxyd gebunden werden konnte. Einen Ueberschuss muss man nach Möglichkeit vermeiden, da sonst gar zu viel salpetersaures Bleioxyd in Lösung gehen würde. Schon in der Kälte, weit mehr noch beim Kochen, nimmt die Flüssigkeit eine tief pomeranzenrothe Färbung an, schwefelsaures Bleioxyd scheidet sich aus und salpetersaures Ceroxyduloxyd geht in Lösung, vermischt natürlich mit salpetersaurem Bleioxyd und auch mit schwefelsaurem Bleioxyd, was leider in dieser Flüssigkeit nicht unbeträchtlich löslich ist. (Es ist diese Löslichkeit ein grosser Uebelstand, denn man kann natürlich das Bleisulfat nicht durch Schwefelwasserstoff entfernen, ohne das Cersalz wieder zu reduciren und nun dasselbe bis zur erfolgten Trennung der Basen durch alle Operationen mit hindurchschleppen, um es erst schliesslich zu entfernen.) Nach einige Zeit fortgesetztem Kochen bringt

Digitized by Google

man die Masse in ein grosses Becherglas und lässt sie stehen. Das schwefelsaure Bleioxyd sinkt leicht zu Boden und die überstehende klare dunkelgelbe Flüssigkeit lässt sich, nachdem mit verdünnter Schwefelsäure das als Nitrat in Lösung gegangene Bleioxyd nach Möglichkeit entfernt ist, gut abgiessen. Der Rückstand wird mit nicht zu verdünnter Salpetersäure mehreremale ausgewaschen und die Flüssigkeit zuerst über freiem Feuer, und wenn die Masse anfängt zu stossen auf dem Wasserbade zur dicken Syrupsconsistenz eingedampft. Diesen Syrup giesst man nun in ein Gefäss mit viel Wasser und rührt um. Es scheidet sich der grösste Theil des Cers als basisch salpetersaures Salz aus, und nur eine kleinere Menge bleibt nebst Didym- und Lanthannitrat in Lösung. Das gefällte Cersalz diente, nachdem es ausserordentlich lange ausgewaschen war, zur Darstellung reiner Cersalze zu welchem Zwecke es in der Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure heftig geglüht wurde. Es blieb Ceroxydulsulfat zurück, welches in kaltem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und krystallisirt wurde. Die vom grössten Theil des Cers befreiten beiden anderen Nitrate wurden nun eingedampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, in Wasser gelöst, mit Oxalsäure gefällt, ausgewaschen und geglüht. Die so erhaltenen cerarmen Oxyde liefern dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 : 100 nach Mosander) behandelt unter Hinterlassung von Ceroxyduloxyd (was aber selbst bei anhaltendster Behandlung nie didymfrei wird) reines Lanthan- und Didymnitrat, das mit Schwefelwasserstoff entbleit der Trennung unterworfen wurde.

Die Trennung dieser beiden Oxyde dürfte sicher eine der langwierigsten und schwierigsten chemischen Operationen sein, und nur nach unsäglicher Mühe gelang es mir, eine nur einigermaassen nennenswerthe Quantität reinen Lanthanoxyds zu erhalten. Bei dieser Schwierigkeit und bei dem bis zur neuesten Zeit herrschenden Mangel charakteristischer Reactionen dürfte sicher der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass kaum vor der Zeit, in welcher die sogenannten Gladstone'schen Linien entdeckt wurden, ein absolut reines Lanthansalz zur Analyse vorlag.

Digitized by Google

Die Trennung beider Körper wurde demnach bei fortdauernder Beobachtung vor dem Spectroskope ausgeführt. Es wurde die Bemerkung gemacht (Marignac giebt schon an, dass eine partiale Trennung durch Oxalsäure möglich sei), dass eine Lösung von Didym und Lanthan, wenn sie so lange mit Oxalsäure versetzt wurde bis die überstehende Flüssigkeit keine Linie mehr zeigte, bei erneutem Zusatz von Oxalsäure doch noch immer einen Niederschlag gab. In Folge dessen wurde dieser letztere Niederschlag für sich gesammelt und geglüht. Er zeigte eine wesentlich hellere Farbe als der zuerst entstandene. Wurde er wieder in Salpetersäure gelöst, so zeigte er, da die Lösung concentrirter geworden war, wiederum Didymstreifen. Es ward die Fällung mit Oxalsäure wieder vorgenommen und die angegebenen Operationen so oft wiederholt, bis endlich nach Aufopferung einer grossen Menge von Oxalsäure beim Glühen ein fast weisses (lachsfarbenes) Oxyd zurückblieb, das selbst in concentrirten Lösungen nicht die Spur mehr von Gladstone'schen Linien zeigte. Da das oxalsaure Lanthanoxyd in Salpetersäure leichter löslich ist als das oxalsaure Didymoxyd, so geschah die Trennung in ziemlich scharf salpetersaurer Lösung.

Im Verlaufe dieser Operationen machte ich noch die Bemerkung, dass ich häufig glaubte, die Flüssigkeit, die vor dem Spectroskope stand, sei noch didymhaltig, während sie nach dem Filtriren keine Streifen mehr zeigte. Es lag das daran, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden kleinen Krystallchen von Didymoxalat für das Licht durchlässig waren und so die Reaction gaben. Auch die wenigen an den Gefässwandungen sich absetzenden Krystallchen genügen zu dieser Täuschung, weshalb ein öfteres Filtriren sich empfiehlt.

Während nach angegebener Methode Cer- und Lanthansalze sich rein erhalten lassen, fehlt uns eine Garantie dafür, dass das, was wir Didym nennen, völlig lanthanfrei sei. Ich nahm das Oxyd für reines Didym, welches als Oxalat aus einer stark sauren cerfreien Didym und Lanthan enthaltenden Lösung zuerst fiel. Dieser Niederschlag wurde geglüht, in Salpetersäure gelöst, wieder partiell gefällt, und diese Operation circa 20 Mal wiederholt. Das zuerst Niederfallende

Digitized by Google

der letzten Operation diente dann zur Darstellung der Salze für die Analysen.

I. Lanthanverbindungen.

Lanthanoxyd wurde erhalten durch heftiges Glühen des Oxalats auf dem Gasgebläse im Platintiegel. Es ist ein blassröthliches (lachsfarbenes) Pulver, das an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und in Folge dessen zu blendend weissem Lanthancarbonat wird. Seine Auflösung in Säuren erfolgt unter erheblicher Erhitzung, seine Salze und deren Auflösung sind absolut farblos.

Von einem Superoxyd des Lanthans spricht nur Hermann (dies. Journ. 82, 397) und ertheilt ihm die eigenthümliche Formel, $La_{62}O_{63}$. Es würde dies ein Mehr von Sauerstoff über den Gehalt des Oxyds von 0,24 p.C. ausmachen. Es gelang nun aber weder bei hoher noch bei niederer Temperatur durch Ueberleiten von Sauerstoff über Lanthanoxyd eine Gewichtszunahme zu erzielen, ebensowenig machte sich beim Ueberleiten von Wasserstoff eine Gewichtsabnahme oder Wasserbildung bemerklich. Es war dabei völlig gleich, ob das durch Glühen des Oxalats oder Nitrats erhaltene Oxyd angewandt wurde.

Oxalsaures Lanthanoxyd fällt durch Oxalsäure aus neutralen und schwach sauren Lösungen, aber selbst aus neutralen nicht vollständig, da die frei werdende Säure lösend wirkt. Erst ein Zusatz von Ammoniak bewirkt vollkommene Fällung. Das erhaltene Oxalat ist vollkommen weiss und hinterlässt beim Glühen über der Gaslampe weisses kohlensaures Oxyd und erst in starker Hitze Oxyd. Es unterscheidet sich dadurch äusserlich schon vom oxalsauren Ceroxydul, welches schon in gelinder Wärme ohne Bildung eines Carbonats zu Ceroxyduloxyd verglimmt.

Das schwefelsaure Salz wurde zu einer Atomgewichtsbestimmung benutzt, deren Resultate in diesem Journ. **104**, 174, bereits mitgetheilt sind. Herr Prof. Marignac bemängelt (Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. **128**, 315) daran, dass kein Gewicht auf den Umstand gelegt sei, dass die Platintiegel bei anhaltendem Glühen Gewichtsverluste erleiden,

Digitized by Google

und dass keine Vorsichtsmaassregeln gegen ein Verstäuben der Substanz beim Glühen getroffen seien. Gegen ersteren Fehler hatte ich mich geschützt, indem stets nach vollendeter Operation das Gewicht des Tiegels von Neuem bestimmt wurde. Der jedesmalige Verlust schwankte zwischen 0,0005 und 0,002 Grm. Angegeben habe ich leider die dadurch nothwendig gemachte Correction nicht, obwohl sie stets ausgeführt wurde. Dass ein Verstäuben stattgefunden haben könne möchte ich bezweifeln, denn die Substanz lag nach dem Glühen in derselben Weise am Boden des Tiegels, wie sie hineingebracht war, nicht einmal die Wände desselben waren bestäubt. Der Deckel lag stets während des Glühens lose auf.

Lanthanchlorid. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Salzsäure. Die Lösung lässt sich, ohne sich zu zersetzen, im Wasserbade eindampfen und löst sich, nachdem alle freie Säure verdampft ist, klar wieder in Wasser. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein basisches Salz, das sich nicht klar wieder löst.

Das neutrale Salz zum Syrup abgedampft, giebt sowohl beim freiwilligen Verdunsten an der Luft als beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator grosse farblose Krystalle, deren Form aber trotz der anscheinend guten Ausbildung nicht zu ermitteln war. Sie zeichnen sich dadurch vor dem Didymchlorid aus, dass sie gar nicht zerfliesslich sind. Hermann giebt an, dass das Salz an feuchter Luft zerfliesslich sei (dies. Journ. 82, 395). Meine Krystalle lagen 14 Tage lang auf Fliesspapier auf einem Tische im Laboratorium, in dem eine sicher mit Feuchtigkeit gesättigte Luft war, ohne sich zu verändern, während daneben gelegte völlig trockne Didymchloridkrystalle in einer Nacht völlig zerflossen und vom Papier aufgesogen wurden.

Die im Exsiccator getrockneten Krystalle gaben folgende Resultate der Analyse:

0,829 Substanz lieferten 0,940 Chlorsilber = 0,2325 Chlor oder 28,04 p.C.; ferner 0,355 La = 0,3016 La = 36,38 p.C. Der Wassergehalt beträgt demnach 5 Atome und nicht 4, wie Hermann anführt (dies. Journ. 82, 395), denn

Digitized by Google

$$\text{La}\,\frac{36{,}38}{45} : \text{Cl}\,\frac{28{,}04}{35{,}5} : \text{H}\,\frac{35{,}58}{9}$$

$$0{,}81 : 0{,}79 : 3{,}95 \quad \text{oder}$$

$$1 : 1 : 5.$$

II. Didymverbindungen.

Das meiner Ansicht nach reinste Didymoxalat war ein blass rosenrothes krystallinisches Pulver. Es fällt aus nicht zu sauren Lösungen durch Oxalsäure aus, ist aber in mehr Salz- oder Salpetersäure wieder löslich, nicht so leicht zwar wie Lanthanoxalat, aber leichter als Ceroxalat. Schon im Aeusseren unterscheidet sich, abgesehen von der röthlichen Farbe, dies Oxalat von den beiden anderen. Es sei folgender Vergleich gestattet: Ceroxalat fällt ähnlich wie Chlorsilber, Didymoxalat wie Chlorblei aus concentrirten Lösungen, und Lanthanoxalat wie oxalsaurer Kalk.

Beim Glühen zeigt das Didymoxalat eine eigene Erscheinung. Beim ersten Einwirken der Hitze wird der den Boden der Platinschale bedeckende Antheil dunkelbraun, fast schwarz. Dieser dunkle Ring bewegt sich langsam an der kegelförmig aufgeschichteten Masse in die Höhe und macht einen weissen Platz, so dass man von oben nach unten zuerst die unzersetzte rothe Masse, dann die verkohlte schwarzbraune, endlich weisses kohlensaures Salz wahrnehmen kann. Erst in der Gebläsehitze verwandelt sich die ganze Masse in Didymoxyd, dessen Farbe ich hell aschgrau nennen möchte.

Dies Oxyd löst sich unter starker Erhitzung in Salpetersäure ohne einen besonderen Geruch zu zeigen, vorausgesetzt, dass es einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war. Hatte eine weniger starke Hitze eingewirkt, so entwickelt sich beim Uebergiessen mit Salpetersäure Ozongeruch, ähnlich dem der salpetrigen Säure. Es entsteht also aus dem Oxalat bei einer Temperatur die hinreicht das zuerst entstehende Carbonat zu zersetzen, ein Antheil Superoxyd, der durch stärkere Hitze in Oxyd umgewandelt wird. Niemals gelingt es aber, ein unvermischtes Superoxyd auf diese Weise zu erhalten, so dass man nicht erst, wie Hermann es thut, eine Formel aufstellen darf von der ungewöhnlichen Zusammensetzung

Digitized by Google

$Di_{32}O_{33}$. Ein Versuch, das Glühproduct im Wasserstoffstrome zu reduciren, ergab Zahlen, aus denen sich die Formel $Di_{40}O_{41}$ berechnete.

Schwefelsaures Didymoxyd. Didymsulfat wurde erhalten durch Auflösen geglühten Oxalats in Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft, die überschüssige Säure weggeglüht, das erhaltene neutrale Salz in Wasser gelöst, filtrirt und durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade auskrystallisirt. Es bildet dann dieses Salz mehr oder weniger manganrothe Krystalle, deren Farbenintensität zunimmt mit ihrer Grösse. Es wurden viele verschiedene Portionen Didymsulfat bei der Trennung des Didyms vom Lanthan erhalten, deren jede für gleich rein zu halten war, ohne dass für eine einzige Garantie geleistet werden konnte, wie früher schon bemerkt, wegen Mangel einer charakteristischen Reaction auf Lanthan. Da über den Wassergehalt des Didymsulfats verschiedene Ansichten obwalten, und sowohl Hermann wie Marignac und Rammelsberg annehmen, es enthalte $^8/_3$ At., hauptsächlich wegen des Isomorphismus mit dem Cadmiumsulfat, dem Hauer die Formel $(\dot{C}d\ddot{S})_3 + 8\dot{H}$ zuertheilt, führte ich mehrere Analysen aus, die unten folgen, und versuchte auch auf die beim Lanthan angegebene Art und Weise das Atomgewicht des Didyms zu bestimmen.

Die Methode ist so einfach, dass ein Fehler eigentlich kaum vorfallen kann, wenn das Verstäuben vermieden und der Glühverlust des Tiegels in Betracht gezogen wird; die procentigen Mengen der einzelnen Bestandtheile stimmen in den verschiedenen Analysen auch bis auf Bruchtheile eines Procents überein, und doch ergiebt sich bei Berechnung des Atomgewichts eine erhebliche Differenz, so dass wahrscheinlich in den Proben, die das niedrigste Atomgewicht zeigen, noch erhebliche Mengen von Lanthan enthalten waren. Es mögen daher die Resultate der Analysen folgen, ohne dass ich mir erlaube, andere Schlüsse daraus zu ziehen, als die: das wahre Atomgewicht wird den höchsten der gefundenen Zahlen am nächsten liegen, und der Wassergehalt des in der Wärme auskrystallisirten Salzes beträgt 3 und nicht $^8/_3$ Atome.

Digitized by Google

I. 0,552 Grm. der lufttrocknen Krystalle gaben:

Ḣ	0,128	= 23,19 p.C.
S̈	0,182	= 32,97 „
Ḋi	0,252	= 43,83 „
		99,99 p.C.

Also in 0,534 der wasserfreien Substanz 41,7 p.C. Schwefelsäure und 58,3 p.C. Ḋi. Daraus folgt das Atomgewicht des Didymoxyds 55,928.

II. 0,751 Grm. gaben:

Ḣ	0,182	= 23,03 p.C.
S̈	0,253	= 32,39 „
Ḋi	0,346	= 44,58 „
		100,00 p.C.

In 0,599 wasserfreier Substanz 42,23 Schwefelsäure und 57,77 Didymoxyd, dessen Atomgewicht also 54,72.

III. 0,574 Grm. gaben:

Ḣ	0,132	= 23 p.C.
S̈	0,184	= 32,56 p.C.
Ḋi	0,258	= 44,95 „
		100,51 p.C.

In 0,442 trockne Substanz 41,63 p.C. Schwefelsäure und 58,37 Didymoxyd, Atomgewicht 56,08.

IV. 0,646 Grm. gaben:

Ḣ	0,154	= 23,547 p.C.
S̈	0,206	= 31,938 „
Ḋi	0,285	= 44,515 „
		100,000 p.C.

In 0,491 der wasserfreien Substanz 41,955 Schwefelsäure und 58,045 Didymoxyd, Atomgewicht 55,34.

V. 0,878 Grm. gaben:

Ḣ	0,197	= 22,55 p.C.
S̈	0,288	= 32,87 „
Ḋi	0,393	= 44,57 „
		99,99 p.C.

In 0,681 der wasserfreien Substanz S̈ 42,29 p.C., Ḋi 57,71 p.C.

Atomgewicht des Didymoxyds also 54,585.

Zieht man nun das Wasserverhältniss in Berücksichtigung, so erhält man, ausgehend von dem bekannten Atomgewicht der Schwefelsäure, folgende Atomenverhältnisse:

Digitized by Google

I. 32,97 : 23,19 = 40 : 28,1 = 3,12 Atome,
II. 32,54 : 23 = 40 : 28,2 = 3,13 Atome,
III. 31,938 : 23,547 = 40 : 29,4 = 3,26 Atome,
IV. 32,87 : 22,55 = 40 : 27,2 = 3,04 Atome.

Daraus folgt, dass die Annahme, das Salz krystallisire mit $^8/_3$ At. Wasser, entweder nicht richtig ist oder dass es mehr als ein Sulfat gebe. Das in der Wärme krystallisirte ist aber sicher ein dreifach gewässertes.

Chlordidym. Das Didymoxyd löst sich leicht in Salzsäure zu einer schön rothen Flüssigkeit. Im Wasserbade stark eingedampft, krystallisirt es, nicht aber, wie Hermann angiebt, in körnigen Massen (dies. Journ. 82, 371), sondern bei einiger Sorgfalt in schönen einzelnen Krystallen, wie ja das auch schon aus den von Marignac angegebenen Messungen hervorgeht (ibid.). Hermann giebt an derselben Stelle ohne Analysen anzuführen die Zusammensetzung an als $DiCl + 4\dot{H}$. Ich fand folgende Zusammensetzung und Eigenschaften.

Schön krystallisirtes Salz, sehr zerfliesslich an der Luft, so dass Messungen unausführbar waren. Die Krystallform lässt sich jedoch leicht als dem monoklinischen System angehörig erkennen. Ueber Schwefelsäure wird das Salz völlig trocken, ohne zu verwittern, und hat dann die Zusammensetzung $DiCl + 5\dot{H}$.

Ich fand in 1,513 Substanz: 0,641 $\dot{Di}$ = 0,5486 Di = 36,25 p.C. Die Chlorbestimmung ging verloren. Berechnet man aber unter Zugrundelegung der von Hermann ermittelten Atomgewichtszahl des Didyms (47,48) die nöthige Chlormenge, so beträgt dieselbe 27,1 p.C. Es bleiben dann 36,65 p.C. Wasser übrig.

Eine zweite Analyse gab folgende Zahlen:
In 1,28 Substanz

$\dot{Di}$ 0,566 = 44,19 p.C.
Cl 0,33972 = 26,7 p.C.

35,46 Chlor entsprechen 8 Sauerstoff, also 26,7 Chlor 6,0327 Sauerstoff. Es sind also die 44,19 p.C. Didymoxyd = 28,1573 p.C. Didym.

Eine dritte Analyse gab in 1,114 Substanz

Digitized by Google

0,30007 Chlor = 26,94 p.C.
0,495 Didymoxyd = 0,4238 Di = 38,04 p.C.

Rest 35,02 p.C. Wasser. Daraus die Formel

$$\mathrm{Di}\,\frac{38,04}{47,48}\quad \mathrm{Cl}\,\frac{26,94}{35,46}\quad \dot{\mathrm{H}}\,\frac{35,02}{9}$$

$$0,801 : 0,7597 : 3,89.$$

Die Formel $DiCl4\dot{H}$ würde erfordern

Di	39,9
Cl	29,84
$\dot{H}$	30,25

hingegen die mit 5 Aeq. Wasser:

Di	37,1
Cl	27,8
$\dot{H}$	35,17

Salpetersaures Didymoxyd. Didymoxyd in Salpetersäure gelöst giebt eine schöne rothe Flüssigkeit, die zur Syrupsconsistenz eingedampft, in schönen grossen Krystallen anschiesst, wenn gerade die richtige Concentration getroffen wurde. Ist das Eindampfen zu lange fortgesetzt, so erstarrt die ganze Masse strahlig krystallinisch. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich. Schöne einzelne Exemplare dienten zur Analyse. 1,596 Grm. Substanz wurden bei steigenden Temperaturen getrocknet. Bei 130° betrug der Wasserverlust 0,232 Grm. oder circa 2 Aeq., bei 170° erst 0,394 oder 24,69 p.C., d. i. 4 Aeq., denn:

$$\frac{75,31}{109,48} : \frac{24,69}{9} = 0,687 : 2,74 \text{ oder } 1 : 4.$$

Es geht daraus und aus den folgenden Analysen, die gleichen Wassergehalt ergeben, hervor, dass das Salz sich ohne Zersetzung trocknen lässt. Einige andere Versuche wurden gemacht, indem in einer Verbrennungsröhre im Platinschiffchen das Salz stark erhitzt wurde und die entweichenden Dämpfe über eine sehr lange mässig erhitzte Schicht von metallischem Kupfer geleitet wurden. Das Wasser wurde in einem vorgeschlagenen Chlorcalciumapparate aufgefangen und gewogen. 0,733 Substanz gaben 0,180 Wasser oder 24,55 p.C. Das rückständige Didymoxyd konnte nur auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft werden, ohne eine

Digitized by Google

Wägung zu gestatten, da es beim Erhitzen sich äusserst stark aufgebläht und etwas gespritzt hatte. Es war frei von Salpetersäure. Eine dritte Analyse wurde durch Glühen von 1,000 Grm. Substanz ausgeführt. Es blieb ein Rückstand von 0,384 Didymoxyd. Dieses in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Trockne verdampft und gelinde geglüht gab 0,650 Sulfat, darin 0,266 Schwefelsäure. Diese entspricht 0,3591 Salpetersäure. Das Salz bestand also aus:

$\dot{Di}$	38,4	p.C.
$\ddot{\ddot{N}}$	35,91	„
$\dot{H}$	25,67	„

Eine vierte Analyse hatte den Zweck, die Salpetersäure direct zu bestimmen. Es wurde daher das Didymoxyd durch Barythydrat ausgefällt und auf bekannte Weise aus dem Filtrat, das durch Kohlensäure vom überschüssigen Aetzbaryt befreit war, die Menge des gebildeten Barytnitrats mit Schwefelsäure bestimmt. 1,451 Substanz ergab: 0,545 Didymoxyd und 1,165 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,54 Salpetersäure, also aus dem Verlust berechnet 0,366 Wasser, das wäre procentig

$\dot{Di}$	37,56
$\ddot{\ddot{N}}$	37,20
$\dot{H}$	25,24

Stellt man die Resultate dieser vier Analysen mit der Berechnung zusammen, so ergiebt sich $\dot{Di}\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H}$:

	Ber. $\dot{Di}$ 55,48	Gef. I.	II.	III.	IV.
$\dot{Di}$	38,16	75,31	—	38,4	37,56
$\ddot{\ddot{N}}$	37,10			35,91	37,20
$\dot{H}$	24,74	24,69	24,55	25,67	25,24

Alle Methoden lieferten also annähernd dasselbe Resultat, so dass der Gehalt von 4 Aeq. Wasser als sicher ermittelt betrachtet werden kann.

III. Cerverbindungen.

Die Ceroxydulsalze sind sehr zahlreichen Untersuchungen unterworfen worden und in ihrer Zusammensetzung bekannt, weniger Sicherheit besitzen wir in der Kenntniss der

Digitized by Google

Oxyduloxydverbindungen. Wird oxalsaures Ceroxydul geglüht, so bleibt ein gelblichweisses Pulver zurück, vorausgesetzt, dass das Salz keine Spur von Didym enthält. Ist dies nicht der Fall, so erscheint das Pulver mehr oder weniger braun, und muss diese braune Farbe auf eine chemische Verbindung zwischen Ceroxyd und Didymoxyd zurückgeführt werden, da selbst in Gebläsehitze die Farbe bleibt, während jedes einzelne Oxalat für sich stark geglüht eine weit hellere Farbe zeigt. Das beim Glühen reinen Ceroxalats entstehende Pulver ist von Bunsen untersucht und hat die Zusammensetzung Ce_3O_4 (Ann. d. Chem. u. Pharm. **105**, 40). Die für diese Zusammensetzung nöthige Menge Sauerstoff über die zum Oxydul nöthige Menge hinaus, müsste betragen 4,706 p.C.

Ein nach Bunsen's Methode angestellter Versuch gab mir aus 0,608 Substanz 0,028526 Sauerstoff, d. i. 4,691 p.C.

Wird dieses Oxyduloxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so erhitzt es sich stark und es bildet sich eine mit dunkel pomeranzenrother Farbe in Wasser lösliche Verbindung. Beim Abdampfen, besonders schön beim freiwilligen Verdunsten schiessen daraus zuerst rothe hexagonale Krystalle an, die gewöhnlich gerade Endflächen haben, zu Zeiten aber auch beiderseits in sechsseitigen wohl ausgebildeten Pyramiden endigen. Zu Zeiten waren die Krystalle von der Dicke einer Bleifeder bis einen halben Zoll lang, immer aber verhinderte bei grossen wie kleinen Krümmung und Streifung der Flächen die Messung. Nachdem dieses rothe, dem chromsauren Kali an Farbe gleichende Salz auskrystallisirt ist, kommt aus der Mutterlauge ein gelb gefärbtes, das in undeutlichen Nadeln krystallisirt. Beide Salze sind von Rammelsberg und von Hermann untersucht worden (Poggend. **108**, 40; dies. Journ. **92**, 113). Nach ersterem haben die Salze die Zusammensetzung:

Das rothe: $3(\dot{C}e\ddot{S}) + \ddot{C}e\ddot{S}_3 + 18\dot{H}$, d. i.

$\ddot{S}$	35,294	p.C.
$\dot{H}$	23,822	„
$\dot{C}e$	40,000	„
O	1,400	„

Digitized by Google

Das gelbe: $\dot{C}e\ddot{S} + \ddot{\dot{C}}e\ddot{S} + 8\dot{H}$, d. i.

$\ddot{S}$	39,776 p.C.
$\dot{H}$	17,91 „
$\dot{C}e$	40,298 „
O	2,00 „

Nach Hermann besteht das rothe aus

$$2(\dot{C}e_2\ddot{S}_3) + \ddot{\dot{C}}e\ddot{S}_3 + 27\dot{H};$$

Das gelbe aus

$$2(\dot{C}e_2\ddot{S}_3) + 3\ddot{\dot{C}}e\ddot{S} + 42\dot{H}.$$

Es entsteht nun die Frage, wie ist es möglich, dass beim Auflösen eines Oxyds von der Zusammensetzung $\dot{C}e\ddot{\dot{C}}e$ ein Salz entstehen kann, welches im Verhältniss weniger Oxyd enthält als die angewandte Basis, da bei der successiven Krystallisation der Mutterlauge der in ihr verbliebene Ueberschuss an Oxyd ganz vermisst wird. Offenbar nur durch Reduction des Oxyds. In der That ist das schwefelsaure Ceroxyduloxyd auch ausserordentlich leicht reducirbar. Schon die Verbindungswärme zwischen Base und Säure reicht hin einen Theil Sauerstoff zu entfernen. Erhitzt man stark, um den Ueberschuss der zugesetzten concentrirten Schwefelsäure zu entfernen, so tritt eine weitere Desoxydation ein, und aus dem trocknen Salze kann man durch eine Temperatur, die nicht viel über dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegt, völlig weisses Oxydulsulfat erhalten. Während der Operation durchläuft die Masse die Farben vom Roth durch Gelb, Hellschwefelgelb bis Weiss.

Betrachtet man nun die angegebenen Analysen, so erscheint es auffallend, dass das gelbe Salz einen grösseren Gehalt an Oxyd haben sollte als das rothe. Da Ceroxydul farblos ist und die Färbung nur herrührt von dem Oxydgehalt, so muss es doch befremden, dass das oxydärmere Salz eine intensivere Färbung tragen sollte, als ein anderes, um das dreifache an Oxyd reichere. Die Hermann'schen Analysen erregen ausserdem Bedenken wegen der Annahme eines anderthalbfach sauren Oxyduls, obwohl die Berechnung mit den gefundenen Zahlen gut übereinstimmt. In seine Analyse hat sich aber eine als solche längst erkannte Fehlerquelle eingeschlichen, da er zur Bestimmung der Schwefelsäure ein-

Digitized by Google

fach mit Chlorbaryum fällt, wodurch ja, wie Marignac zeigte, Cer mit gefällt wird. Wenn er daher (dies. Journ. 92, 121) sagt: „Wenn Rammelsberg etwas weniger Schwefelsäure fand als ich, so kommt dies wahrscheinlich daher, dass er sein Salz durch Waschen mit Alkohol von freier Säure befreien wollte, wobei möglicher Weise etwas Salz zersetzt wurde", so könnte man ihm ebensogut erwiedern, sein Mehr rühre davon her, dass beim schwefelsauren Baryt noch Cersalz mitgewogen wurde.

Rammelsberg führt 12 Analysen an, in denen der Sauerstoffgehalt von 1,16 p.C. bis zu 0,81 differirt, das erhaltene Ceroxyduloxyd um 2,24 p.C. und die Schwefelsäure um 2,23 p.C. Diese Differenzen, vor allem die im Sauerstoffgehalt, machen es aber möglich, sehr verschiedene Formeln zu berechnen, und möchte es vielleicht nicht ganz billig sein (Ann. d. Phys. u. Ch. 108, 49), die grössten gefundenen Werthe für den Sauerstoff und die Basis und den kleinsten für die Säuren der Berechnung zu Grunde zu legen, da eine sehr kleine Menge Sauerstoff viel Ceroxydul in Oxyd umzuwandeln im Stande ist.

Um durch eigene Versuche eine Anschauung über die Constitution dieses Salzes zu erlangen, wandte ich mehrmals aus Wasser umkrystallisirtes Salz an, um es frei von anhängender Säure zu erhalten. Dies Umkrystallisiren geht leicht, wenn man sehr wenig Wasser anwendet, viel Wasser scheidet bekanntlich ein basisches Salz ab. Die auf Papier gut abgepressten zerriebenen Krystalle gaben mit Salzsäure gekocht eine Menge Chlor aus, die in Jodkaliumlösung aufgefangen eine Menge Jod frei machte, die mit unterschwefligsaurem Natron titrirt folgendem Sauerstoffgehalt entsprach:

	Substanz	Gefundener Sauerstoff	p.C.
I.	2,919	0,018538	0,635
II.	2,966	0,019037	0,642
III.	1,834	0,013115	0,714
IV.	2,697	0,018160	0,673
		Im Mittel	0,666

Da trotz sorgsamster Ausführung diese nur geringe Sauerstoffmenge gefunden wurde, die noch wesentlich hinter Rammelsberg's kleinstem Werthe zurückbleibt, so war entweder

Digitized by Google

das Salz schon durch äussere Einflüsse reducirt oder es war eine andere Verbindung.

Es wurde deshalb eine frische Portion Krystalle dargestellt und auch eine andere Methode der Sauerstoffbestimmung angewandt. 2,541 Eisen wurden in 1000 C.C. verdünnter Schwefelsäure gelöst. 1 C.C. dieser Lösung entsprach genau 2,275 C.C. Chamäleonlösung. Nun wurde eine abgewogene Menge Cersalz in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Eisenlösung bis zur Entfärbung zugesetzt und der Ueberschuss von Eisen mit Chamäleon zurücktitrirt. 1 C.C. der verbrauchten Eisenlösung erfordert 0,00063525 Sauerstoff zur Oxydation. So erhielt ich folgende Zahlen:

	Substanz	Zugesetzte Eisenlösung	Chamäleon	Sauerstoff in p.C.
I.	2,423	55 C.C.	6 C.C.	0,784
II.	2,425	55 „	6,5 „	0,7805
III.	1,008	50 „	59 „	0,866
IV.	3,224	80 „	23,4 „	1,062
V.	1,864	45 „	11 „	0,774

Es sind dies wieder dieselben starken Differenzen, die Rammelsberg fand, ungenügend zur Berechnung der Formel und es hat den Anschein, als sei das Salz in fortdauernder Zersetzung begriffen, und zwar durch die reducirenden Wirkungen des zum Abpressen benutzten Papiers. Tritt nämlich Desoxydation ein, so muss Schwefelsäure frei werden, und das geschieht. Papier, auf dem rothes gepulvertes Salz liegt, ist nach einigen Tagen zerfressen und das Salz ist heller geworden.

Möglicherweise konnte auch die Ursache der Differenzen in der geringen Empfänglichkeit meines Auges für feine Farbenunterschiede liegen und deshalb schlug ich einen neuen Weg der Analyse ein, der solche Fehlerquellen nicht möglich macht. Ein kurzes Verbrennungsrohr wurde am hinteren zugeschmolzenen Ende mit Natronbicarbonat gefüllt, in den vorderen Theil ein Schiffchen mit dem Salz gestellt und die Röhre dann durch ein Leitungsrohr mit einem calibrirten Rohre, das mit Quecksilber gefüllt war, in Verbindung gesetzt. Nachdem durch Erhitzen eines Theils des Bicarbonats sämmtliche Luft ausgetrieben war, wurde die Substanz erhitzt bis

Digitized by Google

zum Weisswerden und durch nachherige Kohlensäureentwickelung der frei gewordene Sauerstoff ausgetrieben. Das Gasgemisch von Kohlensäure und Sauerstoff ward durch Kalikugeln von Kohlensäure befreit, auf 0°, 760 Mm. Druck und trocknen Zustand reducirt und daraus der Sauerstoffgehalt berechnet. Da 1 C.C. trockner Sauerstoff nur 0,00143379 Grm. wiegt, ein Ablesen auf 0,2 C.C. aber leicht möglich war, konnte auf gute Resultate gehofft werden.

Ich erhielt aus:

	Substanz	C.C. Sauerstoff 0°, 760 Mm. Druck und trocken	Sauerstoff in Grm.
I.	1,6275	8,725	0,0125
II.	1,8165	10,406	0,0194
III.	1,3825	7,576	0,01086
IV.	1,2603	6,493	0,009309
V.	1,3475	7,610	0,01091
VI.	1,5235	8,800	0,01261

Das macht in Gewichtsprocenten:

I.	0,768
II.	0,821
III.	0,784
IV.	0,740
V.	0,809
VI.	0,827

im Durchschnitt 0,781, während die grösste Differenz nur 0,081 p.C. beträgt. Der beim Erhitzen bleibende Rückstand von neutralem schwefelsauren Ceroxydul betrug 64,78 — 64,79 — 64,67, im Durchschnitt 64,75 p.C. Die eigentliche Grundlage für die Berechnung gab die Menge Schwefelsäure ab, die beim Erhitzen bis zum Weisswerden entweicht, im Verein mit der gefundenen durchschnittlichen Sauerstoffmenge. In einem kurzen am hinteren Ende zugeschmolzenen Glasrohre wurde die Substanz (im Platinschiff) im hintersten Theile erhitzt, die abgehende Säure in reinem kohlensauren Baryt aufgefangen und ausserdem das Wasser in einem Chlorcalciumrohre zurückgehalten und gewogen. Gewöhnlich hatte das Salz sich beim Erhitzen so wenig aufgebläht, dass, nachdem die Röhre zerschnitten war, auch der Rückstand gewogen werden konnte.

Digitized by Google

So erhielt ich

	23,7	p.C. Wasser,	10,4	p.C. S̈	
	23,4	„ „	10,56	„	„
	23,59	„ „	8,99	„	„
	23,61	„ „	—	„	„
Im Mittel	23,57	„ „	9,98	„	„

Die directen Bestimmungen des Cers ergaben auf die gewöhnliche Art ausgeführt nach dem Glühen des Oxalats

39,8	p.C.
39,09	„
39,40	„
40,00	„
40,00	„
40,00	„
40,00	„

Ceroxyduloxyd, und der Schwefelsäuregehalt schwankte, ganz so wie Rammelsberg und Hermann beobachteten, zwischen 36 und 38 p.C., so dass ich als Mittel aus einigen zwanzig Bestimmungen 36,65 p.C. berechnete. Nachdem aus der Lösung des Salzes durch oxalsaures Ammoniak das Cer gefällt war, machte sich bei jeder Schwefelsäurebestimmung eine Correction nöthig, da stets mehrere Procente oxalsauren Baryts mit dem schwefelsauren niederfielen, die nach lebhaftem Glühen durch Salzsäure entfernt werden mussten, wie das auch Rammelsberg schon angiebt.

Aus diesen Resultaten berechnet sich nun die Constitution des Salzes wie folgt:

Die im Durchschnitt gefundene Sauerstoffmenge von 0,781, abgerundet 0,8 p.C., muss, wenn sie aus der Verbindung $\dot{C}eS_2$ ausscheidet, unter Zurücklassung von $2\dot{C}eS$ nothwendig 4,0 Schwefelsäure in Freiheit setzen. Da aber 9,98 p.C. daran frei wurden, muss der Rest aus einem sauren Oxydulsalz stammen. Die gefundene Sauerstoffmenge entspricht 23,6 p.C. $\dot{C}eS_3$, in diesen sind 18,8 p.C. $\dot{C}eS$. Da aber von letzterem Salze in Summa 64,75 p.C. im Rückstande blieben, so waren 45,95 p.C. a priori vorhanden. Diese enthalten 19,55 Schwefelsäure. Dazu kommt der vorhin verbliebene Schwefelsäurerest von 5,98 p.C., so dass 51,93 p.C. eines Sulfats von der

Digitized by Google

allerdings nicht häufigen Formel $\dot{Ce}_5\ddot{S}_6$ in diesem Salze anzunehmen wäre.

Das Salz wäre dann $\dot{Ce}_5\ddot{S}_6 + \ddot{Ce}\ddot{S}_3 + 27\dot{H}$.

Berechnet man danach die Zusammensetzung, so stellt sie sich zu den gefundenen Thatsachen wie folgt:

Gef. im Mittel		Ber.
0,781 p.C.	Frei werdender Sauerstoff	0,809
9,98 „	Frei werdende Schwefelsäure	8,090
23,57 „	Wasser	24,570
40 „	Ceroxyduloxyd	41,110
64,75 „	Im Glührückstand bleibendes Sulfat	66,58
36,65 „	Schwefelsäure in Summe	36,400

Ganz zufriedenstellend sind diese Resultate noch nicht zu nennen, und doch passt diese Berechnung noch am Besten. Uebrigens kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dass es mit dem Ceroxyduloxydsulfat ähnlich sein wird wie mit dem entsprechenden Nitrat, es wird ohne Aenderung der äusseren Form variable Mengen Oxydulsulfat enthalten können, denn sonst wäre es gar nicht begreiflich, woher bei verhältnissmässig so einfachen Operationen, wie die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile sie erfordert, bewährte Analytiker wie Rammelsberg und Hermann so differente Resultate erhalten könnten.

Das gelbe Salz konnte nie frei erhalten werden von anhängender Schwefelsäure. Beim Versuche, es aus wenig Wasser umzukrystallisiren, schiesst aus der mit möglichst wenig Wasser bereiteten Lösung zuerst das rothe Salz an, während eine gelbe Mutterlauge zurückbleibt, aus der gelbe Krystalle anschiessen. Es besteht dies Salz augenscheinlich aus einem variablen Gemisch des ersten rothen Salzes mit Oxydulsalz. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch eine Bemerkung Rammelsberg's, die ich bestätigt fand, dass man nämlich nicht zu jeder Zeit das gelbe Salz erhält, sondern dass es sich nur zu Zeiten in der Mutterlauge des rothen finde. Meinen Beobachtungen zufolge erhält man es reichlich, wenn Ceroxyduloxyd mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure übergossen, dann zur Entfernung des Ueberschusses an Säure längere Zeit erhitzt wird. Dabei geht, das riecht man deutlich und kann es durch Jodkalium-

kleisterpapier nachweisen, viel Sauerstoff als Ozon verloren, es muss also ein sauerstoffärmeres Salz zurückbleiben. Digerirt man hingegen eine überschüssige Menge Ceroxyduloxyd mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser im Wasserbade, so erhält man eine Lösung, die ohne mit Papier in Berührung zu kommen (decantirt, nicht filtrirt) fast bis zum letzten Tropfen beim Krystallisiren nur rothes Salz liefert.

Die Zusammensetzung desselben könnte man vielleicht auch statt $\dot{Ce}_5\ddot{S}_6 + \ddot{\dot{C}}e\ddot{S}_3 + 27\dot{H}$ annehmen zu $5\dot{C}e\ddot{S} + 2\dot{C}e\ddot{S}_2 + 27\dot{H}$, dann ist man der Annahme eines sauren Oxyduls enthoben, und bisher sind ja keine zwingenden Gründe dafür bekannt, dass das Ceroxyd ein Sesquioxyd sei. Der aus dem Oxalat bleibende Glührückstand würde dann nicht sein $\dot{C}e\ddot{\dot{C}}e$, sondern analog der Mennige $\dot{C}e_2\dot{C}e$.

Die salpetersauren Doppelsalze der Ceritbasen.

A. Mit Nickelnitrat.

Setzt man zu einer Auflösung irgend eines der Nitrate dieser drei Basen eine Lösung von salpetersaurer Magnesia, so erhält man bekanntlich prachtvolle Krystalle eines Doppelsalzes, das nach Th. Lang (dies. Journ. 82, 137) zusammengesetzt ist ($\dot{\ddot{R}}\ddot{N} + \dot{M}g\ddot{N} + 8\dot{H}$). Genau wie die Magnesia, verhalten sich Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und vielleicht unter besonderen Vorsichtsmaassregeln auch das Eisen. Die Krystallisationsfähigkeit dieser Salze ist so gross, dass ich, namentlich vom Zink-, Magnesia- und Nickelsalze oft aus Lösungen, die nur wenige Cubikcentimeter betrugen, einen einzigen wohl ausgebildeten Krystall von $^1/_2$ Zoll Länge und darüber erhielt. Alle diese Doppelsalze sind isomorph, was nichts Auffallendes hat. Wunderbar hingegen muss es erscheinen, dass ganz gleiche Krystalle erhalten werden, wenn statt der Monoxyde der Ceritbasen Ceroxyduloxyd angewandt wird. Holzmann hat früher diese Krystalle untersucht und für drei derselben auch Formeln gegeben (dies. Journ. 75, 337), aber Formeln von solcher Unwahrscheinlichkeit, dass ein gewisses Misstrauen gegen dieselben sehr verzeihlich sein dürfte. So z. B. für das Nickelsalz:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}2\dot{N}i\\ \dot{C}e\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{N}}_3 + \ddot{\ddot{C}}e\ddot{\ddot{N}}_3 + \dot{N}i\dot{H} + 24\dot{H},$$

d. h. 3 Ni, 3 Ce, 6 $\ddot{\ddot{N}}$, 7 O und 25 $\dot{H}$.

Sollte diese complicirte Formel nicht einfach zu dividiren sein durch 3? Dann würde sie lauten $\dot{N}i\dot{C}e\ddot{\ddot{N}}_2 + 8\dot{H}$. $^1/_3$ At. Sauerstoff und $^1/_3$ At. Wasser, die in Ueberschuss bleiben, sind sicherlich auf recht kleine und verzeihliche Fehler der Analyse zu setzen. Holzmann scheint selbst nicht recht an seine Formel zu glauben, denn er äussert einige Bedenken gegen dieselbe (dies. Journ. 75, 338). Ferner liegt aber auch eine Fehlerquelle in dem Gange der Analyse, den er einschlug. Er fällte nämlich, da die Titrirung eines salpetersauren Ceroxydulsalzes mit Jod nicht angänglich ist, mit Kalilauge, wusch diesen Niederschlag aus, spritzte in ein Kölbchen, kochte mit Salzsäure und bestimmte auf bekannte Weise das freiwerdende Chlor (dies. Journ. 75, 324). Diese Methode hat wesentliche Uebelstände, denn selbst wenn man reines Ceroxydulsulfat fällt, giebt der Niederschlag beim Kochen mit Salzsäure reichlich Chlor, da das Ceroxydulhydrat begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Anders ist dies Verhalten, wenn das zu fällende Salz vorher mit einer nicht zu kleinen Menge Salmiak versetzt wurde. In diesem Falle entwickelte sich z. B. aus dem mit Cerchlorür erhaltenen und gut ausgewaschenen Niederschlage, der völlig weiss blieb, keine Spur Chlor, während beim Fällen mit Ammoniak allein, oder mit Natron allein, so wie beim Fällen mit Ammoniak bei überschüssigem Salmiak oder Kochsalz das gebildete Oxydulhydrat stets beim Auswaschen missfarbig wurde und mit Salzsäure Chlor entwickelte. Worin die Ursache liegt, dass gerade Natronlauge und Salmiak anders wirken, vermag ich nicht anzugeben, versuchte aber es zu ergründen. Die Vermuthung lag nahe, dass der weissbleibende Niederschlag vielleicht ein basisches Chlorür sei, er enthielt aber kein Chlor. Hingegen entwickelte er beim Auflösen in Säuren reichlich Kohlensäure. Um zu ermitteln, ob diese Kohlensäure in Aequivalentenverhältnissen vorhanden sei, wurde die bei 100° getrocknete Masse untersucht. Sie hatte con-

Digitized by Google

stantes Gewicht angenommen. Beim Bestimmen der Kohlensäure aber wurde die Bemerkung gemacht, dass Chlor sich entwickelte. Der feuchte Niederschlag enthielt kein Oxyd, also musste die Sauerstoffaufnahme bei der zum Trocknen nöthigen höheren Temperatur statt gefunden haben. In einer neuen Menge wurde daher die Oxydmenge bestimmt und zwar auf die gewöhnliche Art, mit Jod und unterschwefligsaurem Natron.

1) 0,347 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags setzten in Freiheit 0,0138 Jod, entsprechend einer Entwicklung von 0,003857 Chlor.

2) 0,8395 Grm. der Substanz verloren beim Auflösen im Kohlensäureapparate an Gewicht 0,174 Grm. Nach 1) würde diese Menge entwickelt haben 0,00933 Grm. Chlor. Der Rest 0,16467, ist also gleich dem Gewichte der entwickelten Kohlensäure. Sie beträgt 19,65 p.C.

In der erhaltenen Lösung wurde das Cer mit Oxalsäure gefällt und als Oxyduloxyd gewogen. Es wurden erhalten 0,5720 Grm., entsprechend 0,54514 Grm. Ceroxydul. Da sich jedoch beim Auflösen in Salzsäure 0,00933 Grm. Chlor entwickelten, so waren 0,00210 Grm. überschüssigen oxydbildenden Sauerstoffs in der Substanz enthalten. Diese sind im Stande, das dreifache Aequivalentengewicht Ceroxydul in Oxyduloxyd zu verwandeln, denn $3\dot{C}e + O = \ddot{C}e\dot{C}e$, in diesem Falle also (Ce = 46) 0,04252 Grm. Ceroxydul. Diese sind von der gefundenen Gesammtmenge Ceroxydul abzuziehen. Die Substanz enthielt also 0,50262 Grm. Ceroxydul oder 59,87 p.C. Die Menge des Ceroxyduloxyds aber beträgt 0,04252 + 0,0021 = 0,04462 Grm. = 5,31 p.C.

Eine sehr geringe Menge Sauerstoff ist also im Stande, eine bedeutende Menge Ceroxydul zu oxydiren, so dass man bei Berechnung und Ausführung der Analysen der Ceroxyduloxydsalze ganz besonders vorsichtig sein muss. Nach dem Trocknen bestand also dieser Niederschlag, der anfangs kein Oxyd enthielt, aus: $\dot{C}e$ 59,87 p.C., $\dot{C}e\ddot{C}e$ 5,31 p.C., $\dot{C}$ 19,65 p.C., $\dot{H}$ 15,17 p.C. Das entstandene Oxyduloxyd als nachträglich entstanden angesehen und ausser Rechnung gelassen, könnte

Digitized by Google

man dem durch Aetznatron aus Ceroxydullösungen bei Ueberschuss von Salmiak entstandenen Niederschlage die Formel ertheilen: $\dot{C}e_4\ddot{C}_3\dot{H}_6$ oder $3(\dot{C}e\ddot{C}\dot{H}) + \dot{C}e\dot{H} + \dot{H}_2$.

Diese würde erfordern

Ċe	64,28
C̈	19,65
Ḣ	16,04
	99,97

Aus den Eigenschaften des eben beschriebenen Niederschlags geht hervor, dass man sich seiner bedienen kann, um aus einem salpetersauren Ceroxyduloxydsalze die Basen auszufällen, um die Oxydmenge darin zu bestimmen, vorausgesetzt, dass man dazu den noch feuchten Niederschlag anwendet, dass man aber keinenfalls die Basen ohne Zusatz von Salmiak mit Natronlauge fällen darf, da dann Oxydation an der Luft eintritt.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde nun das salpetersaure Doppelsalz von Nickel untersucht, welches entsteht beim Vermischen salpetersauren Ceroxyduloxyds mit Nickelnitrat. Bei der Darstellung zeigten sich die von Holzmann angegebenen Erscheinungen. Zuerst scheidet sich eine geringe Menge eines dunkeln Pulvers ab, ob Nickelsuperoxyd vermag ich nicht zu sagen. Nach dem Filtriren kann die Mischung lange stehen ohne Krystalle abzusetzen. Unter dem Exsiccator oder im Wasserbade lässt sie in dem Maasse, als Salpetersäure entweicht, reichliche Mengen von basisch salpetersaurem Ceroxyduloxyd fallen, und auf dem so entstandenen Schlamm enstehen dann Krystalle. Filtrirt man die über dem Schlamm stehende Flüssigkeit vor der Bildung der Krystalle ab, oder sondert man die im Schlamm entstehenden Krystalle, löst sie und lässt umkrystallisiren, so erhält man zwei verschieden gefärbte Salze, gewöhnlich gleichzeitig neben einander in derselben Krystallisation. Das eine ist mehr gelbgrün, das andere blaugrün, und es liegt von vornherein die Vermuthung nahe, dass das gelbgrüne das wesentlich ceroxyduloxydhaltige sei. Beide erhielt ich in ausgezeichnet schönen und sehr grossen Krystallen. Die Analyse geschah folgendermaassen:

Digitized by Google

1) Das gelbgrüne Salz.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak im Ueberschuss, so fällt das Cer frei von Nickel heraus, das im Filtrat gelöst ist. Das Filtrat ist cerfrei. 0,5875 Salz gaben auf diese Weise behandelt 0,2126 $\dot{Ce}\ddot{\Theta}\dot{H}$, nach dem Glühen 0,1209 $Ce_3O_4 = 19{,}73$ p.C. Ferner wurden gefunden 0,0884 $\dot{N}i = 15{,}04$ p.C.

Die Salpetersäure wurde aus 1,1627 Grm. Substanz bestimmt, indem die Basen mit Barythydrat ausgefällt wurden. Das mit dem entstandenen salpetersauren Baryt gelöst gebliebene Barythydrat wurde durch Kohlensäure entfernt und aus dem nun bleibenden salpetersauren Baryt mit Schwefelsäure schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen. Seine Menge betrug 0,9366 Grm. Leider war hier noch eine kleine Correction nöthig, denn das Filtrat vom schwefelsauren Baryt reagirte auf Salzsäure. Jedenfalls waren Salzsäuredämpfe beim Entwickeln der Kohlensäure mit übergeführt worden. Um diesem Fehler später zu entgehen, wurde die Kohlensäure durch einen mit doppelt kohlensaurem Natron gefüllten Cylinder geleitet. Für diesen Fall wurde das Chlor mit Silber bestimmt. Es lieferte 0,005 Chlorsilber oder 0,00406 schwefelsauren Baryt. Diese Menge von der gefundenen in Abzug gebracht lässt einen Rest von 0,9324 $\dot{B}a\ddot{S}$. Die äquivalente Menge Salpetersäure ist 0,4322 also 37,17 p.C.

Der durch Baryt entstandene Niederschlag wurde in Königswasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und filtrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und endlich das Nickel mit Natron gefällt. Leider ging diese Bestimmung verloren. Das durch Ammoniak ausgefällte Cer aber wurde in Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure ausgefällt, geglüht und gewogen. Dies Oxyduloxyd betrug 0,2392 Grm., d. h. 20,572 p.C. Ce_3O_4 oder 19,60 p.C. $\dot{Ce}$.

Die Zusammensetzung des Salzes ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufe des Cers war also:

$\dot{N}i$ 15,04 p.C.

Ce_3O_4 erste Bestimmung 19,730 p.C.
Ce_3O_4 zweite „ 20,572 „ } im Mittel
Ce_3O_4 20,152 p.C. = 19,204 p.C. $\dot{Ce}$

$\ddot{N}$ 37,130 p.C.

Digitized by Google

Um über die Oxydationsstufe des Cers Klarheit zu gewinnen, dienten folgende Versuche mit beiden Nickelsalzen.

0,9775 Grm. des gelbgrünen Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Salmiak im grossen Ueberschuss versetzt, mit Natron gefällt und filtrirt. Im Filtrat ist alles Nickel gelöst durch das freiwerdende Ammoniak. Nachdem der Niederschlag zur Entfernung des salpetersauren Ammoniaks ausgewaschen war, was viele Tage in Anspruch nimmt, wurde er in ein Kölbchen gespritzt, nach dem Verschluss desselben und Anfügung einer mit Jodkaliumlösung gefüllten Kugelröhre durch ein Trichterrohr Salzsäure aufgegeben und erwärmt. Es entwickelte sich nur Kohlensäure. Das Jodkalium blieb farblos und färbte Stärke nicht blau.

2) Das blaugrüne Salz.

1,317 Grm. des blaugrünen Salzes eben so behandelt lieferten ein ebenfalls negatives Resultat, beide Salze waren also frei von Ceroxyduloxyd.

Der Einwand, dass vielleicht durch überschüssiges Chlorammonium und Natron auch aus oxydhaltigen Cersalzen ein oxydfreier Niederschlag fiele, ist durch in dieser Richtung angestellte Versuche widerlegt. Eine ziemlich beträchtliche Menge Cerchlorürlösung, der zwei Tropfen einer Ceroxydul-oxydlösung zugesetzt wurden, gab mit Salmiak und Natronlauge einen Niederschlag, der mit Salzsäure reichlich Chlor entwickelte. Es scheint also, als wenn es kein ceroxydul-oxydhaltiges Doppelsalz mit Nickelnitrat gebe, und die Holzmann'schen Analysen bestätigen in ihren Resultaten diese Annahme besser als die meinigen, denn das Salz, $\dot{C}e\ddot{N} + \dot{N}i\ddot{N} + 8\dot{H}$, erfordert die Zusammensetzung aus:

$\dot{N}i$	13,65 p.C.		
$\ddot{N}$	39,85 „		
$\dot{C}e$	20,03 „	$= Ce_3O_4$	20,908 p.C.
$\dot{H}$	26,568 „		
	100,098 p.C.		

Digitized by Google

		Holzmann aber fand:	meine Analyse giebt im gelbgrünen Salz
	$\dot{N}i$ im Mittel	13,796	15,040
	$\ddot{\dot{N}}$	38,859	37,130
Ce_3O_4 20,609	$\dot{C}e$ also	19,627	19,204
	$\dot{H}$	26,739	—
		99,021	

Das blaugrüne gab folgende Resultate:

Angewandte Menge	1,0187 Grm.
Schwefelsaurer Baryt . . .	0,8469 „
Ceroxyduloxyd	0,2078 „
Nickeloxydul	0,1435 „

Daraus berechnet sich:

$\dot{C}e$	19,41
$\dot{N}i$	14,08
$\ddot{\dot{N}}$	38,53
$\dot{H}$	27,98

also die Aequivalentenrelationen

$$\dot{C}e\ 0{,}998,\ \dot{N}i\ 1{,}042,\ \ddot{\dot{N}}\ 1{,}981,\ \dot{H}\ 8{,}635.$$

Die Salpetersäurebestimmung fiel nicht völlig genau aus, da das Barythydrat ein wenig Natron enthielt, das in Nitrat verwandelt bei Bestimmung des Barytnitrats als schwefelsaurer Baryt verloren ging. Sättigt man die gefundenen Basen mit Salpetersäure, so sind 39,68 p.C. davon erforderlich, das giebt die Aequivalentenrelation 2,041. Unter dieser Voraussetzung bleiben für Wasser nur 26,88 p.C. übrig, oder 8,28 Aeq., es ist also auch dieses Salz $\dot{C}e\ddot{\dot{N}} + \dot{N}i\ddot{\dot{N}} + 8\dot{H}$.

B. Mit Zink- und Magnesianitrat.

Anders gestaltet sich die Sache beim Zusammenbringen von salpetersaurem Ceroxyduloxyd mit Zink- und Magnesianitrat, da diese beiden nicht die Möglichkeit besitzen, durch eigne Höheroxydation das Ceroxyduloxyd zu Oxydul zu reduciren. Aus den zusammengebrachten Lösungen beider Salze erhält man sehr schöne Krystalle von der Farbe des doppelt chromsauren Kalis und der rhomboëdrischen Form, die den Doppelsalzen der Ceritmonoxyde zukommt. Da diese beiden Ceroxyduloxydnitrate in derselben Form krystallisiren, da ausserdem Zink und Magnesia isomorph sind, so dürfte man wohl den Schluss ziehen, dass auch die Zusammensetzung

Digitized by Google

dieser beiden Salze die gleiche sein müsse, und trotzdem ertheilt ihnen Holzmann verschiedene Formeln, und zwar auf Grund von Analysen, denen man die grösste Sorgfalt und ängstlichste Gewissenhaftigkeit sofort ansieht. Das Magnesiasalz nämlich erhält die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2\dot{M}g\\ \dot{C}e\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{N}}_3 + \dot{C}e\ddot{\ddot{N}}_3 + 16\dot{H},$$

während das Zinksalz *mutatis mutandis* bei derselben Zusammensetzung 18 Aeq. Wasser enthalten soll. Hier ist offenbar ein viel zu hohes Gewicht gelegt worden auf die absolute Richtigkeit der Analyse, und anderen Erwägungen zu wenig Einfluss gestattet.

Betrachten wir zuerst das Magnesiasalz. Es lässt sich dieses Salz erhalten, je nach der Darstellung in allen Schattirungen, vom dunkeln Roth des Kalibichromats bis zum blassen Gelb. Erstere Farbe zeigen die aus einem Gemisch erhaltenen Krystalle, welches gegen reducirende Einflüsse sorgsam gehütet war. Lässt man aber das Krystallisationsgefäss an der Luft, d. h. im Staube stehen, oder filtrirt man öfters, namentlich heiss, dann verblasst allmählich die Lösung sowohl als die aus ihr anschiessenden Krystalle. Immer aber sind dieselben schön ausgebildet und von gleicher Form. Es scheint mir daher die Annahme gerechtfertigt, dass das salpetersaure Ceroxyduloxyd durch eine stärkere Base und durch das Bestreben derselben, mit dem vorhandenen Oxydulnitrat ein Doppelsalz zu bilden, gespalten werde in Oxydul- und Oxydnitrat, und dass dann beim Auskrystallisiren von dem Oxydnitrat mehr oder weniger in den Lamellen der Krystalle zurückgehalten werde, aber nur als nicht zur Verbindung gehörig, wenigstens nicht in bestimmten Aequivalenten vorhanden. Dafür spricht eben die äusserst verschiedene Farbenintensität bei gleichbleibender Krystallform. Unmittelbar nach der Holzmann'schen Abhandlung befindet sich zwar in dies. Journ. 75, 352, eine krystallographische Notiz von Carius, in welcher die Messungen des Holzmann'schen Ceroxyduloxydnickelnitrats und des Lanthanmagnesianitrats angegeben sind. Es waren sehr ähnliche Krystalle, die in ihren Winkeln äusserst wenig, 55′ differirten. Auf Grund

Digitized by Google

der von Holzmann angegebenen Formeln sagt nun Carius: Obschon die Winkel nicht sehr differiren, kann man doch, eben der differenten Zusammensetzung wegen, einen Isomorphismus nicht annehmen. Dieser Grund dürfte wohl kaum stichhaltig sein, da unzweifelhaft isomorphe Körper, wie z. B. Kalkspath und Bitterspath, nach W. H. Miller's Introduct. to Mineral., um 45′ in ihren Rhomboëderwinkeln differiren können. (Seite 574 u. 581.)

Von der vorher ausgesprochenen Ansicht ausgehend, dass das Salz, $\dot{R}\ddot{\ddot{N}}\dot{M}g\ddot{\ddot{N}} + 8\dot{H}$, das Wesentliche, das Sesquioxyd aber nur anhängend sei, lässt sich ja eine ungefähre Berechnung anstellen auf Grund der Holzmann'schen Analysen, in welchem procentigen Verhältniss beide vorhanden waren. Letztgenanntes Salz erfordert:

			Holzmann fand in seinem Salze
$\dot{M}g$	7,874 p.C.	$\dot{M}g$	6,23
Ce_3O_4	22,309 „	Ce_3O_4	25,47
$\ddot{\ddot{N}}$	42,520 „	$\dot{H}$	26,90
$\dot{H}$	28,340 „		

Berechnet man nun für die gefundene Magnesia die zum Salz, $\dot{M}g\ddot{\ddot{N}}\dot{C}e\ddot{\ddot{N}} + 8\dot{H}$, nöthige Menge Ceroxydul als Oxydul-oxyd, so würde diese betragen:

$$7{,}874 : 22{,}309 = 6{,}23 : 17{,}65 \text{ p.C.}$$

Die nöthige Wassermenge aber nach ähnlicher Gleichung 21,6 p.C., die Salpetersäure 33,64 p.C. Es bleibt somit ein Rest von 7,82 p.C. Ce_3O_4 und 13,71 p.C. $\ddot{\ddot{N}}$, während das Wasser gänzlich verbraucht wird. 7,82 Ce_3O_4 sind aber 8,004 $\ddot{\ddot{C}}e$, diese gebrauchen 11,1 p.C. Salpetersäure zum neutralen Salz. Es bleiben dann freilich noch 2,5 p.C. Salpetersäure übrig, wenn aber trotzdem der Fall gesetzt würde, dass Holzmann mit einem Salze zu thun hatte, welches bestand aus 19,1 p.C. $\ddot{\ddot{C}}e\ddot{\ddot{N}}_3$ und aus 80,9 p.C. $\dot{M}g\ddot{\ddot{N}}\dot{C}e\ddot{\ddot{N}} + 8\dot{H}$, so würde sich der Procentgehalt desselben folgendermaassen herausstellen:

$\dot{M}g$	6,47 p.C.
Ce_3O_4	18,038 „
$\ddot{\ddot{N}}$	34,398 „
$\dot{H}$	22,927 „
	81,833 p.C. = 80,9 p.C. $\dot{M}g\ddot{\ddot{N}}\dot{C}e\ddot{\ddot{N}} + 8\dot{H}$.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}\ddot{\dot{C}}e & 8{,}004 = Ce_3O_4\ 7{,}82\ \text{p.C.} \\ \ddot{\dot{N}} & 11{,}1\end{matrix}\right\} 19{,}1\ \text{p.C.}\ \dot{\ddot{C}}e\ddot{\dot{N}}_3.$$

Es soll hiermit durchaus nicht mit Bestimmtheit gesagt sein, dass das bisher im isolirten Zustande noch unbekannte Ceroxyd als Nitrat in diesen Doppelsalzen vorhanden sei, dafür fehlt der Beweis, es mag auch als Oxyduloxyd da sein, dann aber vielleicht in anderen Verhältnissen des Oxyduls als in den einfachsten, z. B.

$$2(\dot{C}e\ddot{\dot{N}}\dot{\ddot{C}}e\ddot{\dot{N}}_3) + \dot{M}g\ddot{\dot{N}} = \dot{C}e\ddot{\dot{N}} + 2\dot{\ddot{C}}e\ddot{\dot{N}}_3 + \dot{C}e\ddot{\dot{N}}\dot{M}g\ddot{\dot{N}}.$$

Dass ferner bis zu einem so hohen Procentsatze fremde Körper in Verbindungen einzutreten vermögen, ohne die Krystallform zu ändern, mag auffallend erscheinen, ist aber, wie wir vom Eisen und Kupfervitriol wissen, nicht unerhört, und nur auf diese Weise ist es möglich die Verlegenheit zu beseitigen, in die wir gerathen, wenn wir isomorphen Salzen von so ähnlicher Zusammensetzung wie die hier abgehandelten, so differente Formeln geben müssen wie Holzmann es that. Auf einen Uebelstand der Analyse möchte ich ferner noch hinweisen. Um Magnesia von Cer zu trennen löste Holzmann das Salz, reducirte mit schwefliger Säure, fällte mit oxalsaurem Ammoniak das Cer, und im Filtrat mit phosphorsaurem Natron die Magnesia. In diesem Falle bleibt aber immer etwas Magnesia beim Cer, so dass bei dieser ein Verlust, beim Cer ein kleiner Ueberschuss eintritt.

Ganz wie beim Magnesiasalze sind die Verhältnisse beim Zinksalze. Wenn Holzmann behauptet, es sei in der Farbe etwas dunkler als das Magnesiasalz, so mag das für die Krystalle gelten, die ihm zur Untersuchung vorlagen, im Uebrigen kann man es heller, auch dunkler erhalten, ganz nach Belieben, je nachdem man den reducirenden Wirkungen des Fliesspapiers oder anderen ähnlichen Einflüssen mehr oder weniger Spielraum gestattet. Berechnet man wieder ganz in der Art wie beim Magnesiasalz die Zusammensetzung dieses Gemisches, so ergiebt sich Folgendes. Das Salz $\dot{Z}n\ddot{\dot{N}}\dot{C}e\ddot{\dot{N}} + 8\dot{H}$ sollte die Zusammensetzung haben:

Digitized by Google

$\dot{Z}n$	14,763
$\ddot{\dot{N}}$	39,340
Ce_3O_4	20,64
$\dot{H}$	26,22

Holzmann fand in seinem Salze 11,29 p.C. Zinkoxyd. Diese erfordern zu obigem Salze 30,762 Salpetersäure und 20,039 Wasser, ausserdem 15,78 p.C. Ceroxyduloxyd. Holzmann aber fand:

Ce_3O_4	23,14 p.C.
$\ddot{\dot{N}}$	43,16 „
$\dot{H}$	22,41 „

also über die berechnete Zusammensetzung hinaus:

C_3O_4	7,36 p.C.
$\ddot{\dot{N}}$	12,398 „
$\dot{H}$	2,371 „

Diese Ceroxyduloxydmenge erfordert zu der Verbindung $\ddot{C}e\ddot{\dot{N}}_3$ 10,52 p.C. Salpetersäure. Wenn auch nicht genau, was bei diesem schwer trocken zu erhaltenden Salze, und nach den misslichen Umrechnungen auch kaum zu erwarten stand, stellt sich doch die Zusammensetzung ohngefähr wieder auf 80 p.C. $\dot{Z}n\ddot{\dot{N}} + \dot{C}e\ddot{\dot{N}} + 8\dot{H}$, 19 p.C. $\ddot{C}e\ddot{\dot{N}}_3$ und 2 p.C. Wasser.

C. Mit Kobalt-, Mangan- und Eisenoxydulnitrat.

Das Kobaltdoppelsalz krystallisirt in schönen granatrothen Tafeln, auch in ihnen konnte, wie beim Nickelsalz, kein Ceroxyd nachgewiesen werden.

Salpetersaures Manganoxydul mit Ceroxyduloxydnitrat versetzt lässt so lange einen braunen Bodensatz von Manganoxyd oder Superoxyd fallen, bis die Lösung die eigenthümliche röthliche Färbung der Manganoxydulsalze besitzt, worauf dann sehr grosse Krystalle von der Zusammensetzung $\dot{M}n\ddot{\dot{N}} + \dot{C}e\ddot{\dot{N}} + 8\dot{H}$, und der Form des correspondirenden Magnesiasalzes anschiessen.

Der Natur der Sache nach war die Darstellung eines Doppelsalzes von Eisenoxydul mit Ceroxyduloxyd nicht zu erwarten, da sofort Oxydation des Eisens eintritt, es wurde aber der Versuch gemacht, das Salz, $\dot{F}e\ddot{\dot{N}}\dot{C}e\ddot{\dot{N}}8\dot{H}$, darzustellen, zu welchem Zwecke das Eisennitrat auf dem gewöhn-

Digitized by Google

lichen Wege der Wechselzersetzung von Barytnitrat mit Eisenvitriol dargestellt wurde. Es wurden hierbei aber nur undeutliche und von Eisenoxyd braun gefärbte Krystallmassen erhalten, da das salpetersaure Eisenoxydul weder ein Eindampfen noch ein längeres Stehen an der Luft verträgt, ohne sich höher zu oxydiren.

Doppelsalze des Ceroxydulsulfats mit Thalliumsulfat.

Da das Thallium in fast allen seinen Verbindungen dem Kalium und Ammonium isomorph ist, so war es von Interesse, zu erfahren, wie es sich verhalten würde einem Körper gegenüber, der mit Kali Doppelsalze anderer Constitution bildet als mit Ammonium. Von den Verbindungen des Kaliums mit Cersulfat sind bekannt, $\dot{C}e\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ und $3\dot{C}e\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$, vom Ammonium nur die eine, $3\dot{C}e\ddot{S} + \dot{N}H_4\ddot{S} + 7\dot{H}$. Um das Thalliumsalz zu bereiten, wurden zuerst ziemlich concentrirte Lösungen beider Sulfate, so dass Cersalz im Ueberschuss vorhanden war, zusammengegossen und ganz allmählich gelinde erwärmt. Es schieden sich sehr bald grobkörnig krystallinische Krusten ab, und einmal hatten sich zwischen denselben während der Nacht auch zwei grössere Krystalle gebildet, von der Grösse eines mittleren Schrotkornes.

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt. Die lufttrockne Salzmasse wurde in einer Platinschale schwach geglüht um das Wasser zu entfernen, unter Zusatz von Salpetersäure in siedendem Wasser gelöst, da Wasser allein ein schlechtes Lösungsmittel ist, und durch Ammoniak das Cer gefällt. Nachdem aus dem Filtrat mit Jodkalium das Thallium als Jodür gefällt, und auf einem gewogenen Filter gesammelt war, bestimmte ich dann in der stark mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit die Schwefelsäure. So erhielt ich aus 1,852 Grm. Substanz:

			$\dot{H}$	0,079 =	4,2 p.C.
TlJ	1,100	=	$\dot{T}l\ddot{S}$	0,835 =	45,14 „
Ce_3O_4	0,568	=	$\dot{C}e\ddot{S}$	0,942 =	50,86 „
$\dot{B}a\ddot{S}$	1,643	=	$\ddot{S}$	0,563 =	30,4 „

Das wäre $\dot{T}l\ddot{S} + 3\dot{C}e\ddot{S} + 2\dot{H}$, dessen Zusammensetzung verlangt:

Digitized by Google

$\dot{H}$	3,24 p.C.		
$\dot{T}l\ddot{S}$	45,65 „	$\ddot{S}$	29.
$3\dot{C}e\ddot{S}$	51,084 „		

Das untersuchte Salz hatte circa 1 p.C. hygroskopisches Wasser enthalten.

Versetzt man ganz gesättigte Lösungen beider Salze bei gewöhnlicher Temperatur mit einander, so scheidet sich sofort ein feinkörnig krystallinischer Niederschlag ab, der von der Mutterlauge befreit, gut abgewaschen und mehrere Wochen zwischen Filtrirpapier aufbewahrt, folgende Zusammensetzung zeigte:

0,772 Grm. verloren beim Erhitzen unter Zusammensintern 0,011 Wasser. Das erhaltene Jodthallium wog 0,745, entsprechend 0,477 $\dot{T}l$, der schwefelsaure Baryt 0,495 = 0,17 $\ddot{S}$. Ceroxyduloxyd wurde gefunden 0,122. Es mag dahingestellt bleiben, ob diese Resultate der Formel $\dot{C}e\ddot{S}\dot{T}l\ddot{S}$, oder der Formel $2(\dot{T}l\ddot{S} + \dot{C}e\ddot{S})\dot{H}$ entsprechen, denn die Berechnung für dieselben würde erfordern:

	$\dot{C}e\ddot{S} + \dot{T}l\ddot{S}$	$2(\dot{T}l\ddot{S} + \dot{C}e\ddot{S})\dot{H}$	Gef.
$\dot{C}e$	15,318	15,41	15,06
$\dot{T}l$	61,272	60,48	61,8
$\ddot{S}$	23,120	22,82	20,02
$\dot{H}$	—	1,28	1,424
	99,71	99,99	98,304

Jedenfalls ist es sicher, dass die Zusammensetzung analog ist der, welche die Kalidoppelsalze zeigen. Czudnowicz fand bei dem correspondirenden Kalisalze 2,202 p.C. Wasser und betrachtet dieses als hygroskopisches, ob dies richtig ist, erscheint mir mindestens zweifelhaft, denn erstens war es durch Trocknen bei 100° nur zum kleineren Theile zu entfernen, und zweitens spricht die Untersuchung des Thalliumsalzes sehr dafür, dass das gefundene Wasser Constitutionswasser sei, denn wäre es nur angezogene Feuchtigkeit, dann ist nicht einzusehen, warum beide Salze verschiedene Mengen enthalten sollten, das Kalisalz hat 2,202 p.C., das Thalliumsalz 1,424 p.C., während das halbgewässerte Kalisalz 2,42 p.C. und das entsprechende Thalliumsalz 1,28 p.C. erfordert. Eine Untersuchung der jedenfalls existirenden correspondirenden Caesium- und Rubidiumsalze, die ich, sobald ich Material be-

Digitized by Google

sitze, vorzunehmen beabsichtige, wird darüber vielleicht Aufschluss geben.

Genau dieselben Verbindungen giebt das Didymsulfat. Die beim Vermischen concentrirter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidenden Krystalle gaben:

Aus 0,915 Substanz

$\dot{B}a\ddot{S}$	0,582 =	$\ddot{S}$	0,199 =	21,75 p.C.
$\dot{T}lJ$	0,856 =	$\dot{T}l$	0,554 =	60,546 „
$\dot{D}i$	—		0,172 =	18,79 „
$\dot{H}$	—		0,013 =	1,42 „

Die Formel $2(\dot{D}i\ddot{S} + \dot{T}l\ddot{S}) + \dot{H}$ würde verlangen:

$\ddot{S}$	22,79 p.C.
$\dot{D}i$	15,3 „
$\dot{T}l$	60,11 „
$\dot{H}$	2,55 „

Die beim Erwärmen aus nicht ganz gesättigten Lösungen sich abscheidenden Krystalle hingegen gaben:

Aus 0,973 Substanz

$\dot{H}$	4,020 p.C.
$\ddot{S}$	28,440 „
$\dot{D}i$	29,470 „
$\dot{T}l$	37,820 „
	99,750 p.C.

Die Rechnung verlangt:

$\dot{H}$	3,226 p.C.
$\ddot{S}$	28,674 „
$\dot{D}i$	30,100 „
$\dot{T}l$	38,000 „
	100,000 p.C.

Man darf wohl annehmen, dass sich die Lanthansulfat-Doppelsalze ganz gleich verhalten werden, doch fehlte es mir an hinreichendem Material, dieselben darzustellen.

Digitized by Google

X.

Ueber die Oxydationsproducte des Paraffins.

C. H. Gill und Ed. Meusel haben ein Paraffin von 56° Schmelzpunkt, welches augenscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen war, in Bezug auf die Natur seiner Oxydationsproducte untersucht (Journ. Chem. Soc. [2] 6, p. 466).

Die Ungleichartigkeit des Paraffins zeigte sich darin, dass sein Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff sich auf 60° C. erhöhte. Seine Zusammensetzung war 85,5 p.C. C, 14,9 p.C. H. Mit Nordhäuser Schwefelsäure schwärzte es sich schon in der Kälte, gab aber kein lösliches Barytsalz. Eben so wenig lieferten verdünntere Schwefelsäuren Verbindungen. Gegen Chlorwasserstoff war es unempfindlich, ebenso gegen unterchlorige Säure; dagegen wurde es durch Brom und Wasser im Sonnenlicht offenbar substituirend verändert.

Nach Tage langem Kochen mit Schwefelsäure und Kalibichromat und Absättigen mit Soda erhielt man eine rahmähnliche Flüssigkeit, die, mit einem gleichen Volum 88procentigem Weingeist versetzt, das suspendirte Paraffin auf der Oberfläche und eine gallertartige Salzmasse im Innern ausscheiden liess. Letztere presste man durch Leinwand und erhielt eine Partie fester Natronseifen, deren Säure bei 62° C. schmolz. In der Flüssigkeit befanden sich Natronsalze, deren Säure bei 40° C. schmolz.

Wenn die feste harte Natronseife aus schwachem Weingeist umkrystallisirt wurde, erhöhte sich der Schmelzpunkt ihrer Säure auf 65° C. und als letztere in Bleisalz verwandelt und dieses mit Alkohol ausgekocht wurde, hinterblieb ein Salz, dessen Säure 74—75° Schmelzpunkt besass, welcher sich endlich auf 78° C. durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Aether erhöhte.

Dies ist der Schmelzpunkt der *Cerotinsäure*, mit welcher auch in den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Silbersalzes die gewonnene Säure übereinstimmte.

Ausser dieser waren noch eine Anzahl in derselben Reihe

Digitized by Google

niedriger stehende Säuren entstanden, einige fest, andere flüssig und flüchtig, darunter die Essigsäure in reichlicher Menge.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., mit dem $1^1/_2$fachen Volum Wasser verdünnt, wirkt nur langsam auf Paraffin, nach einiger Zeit wird dieses in eine weiche Masse verwandelt. Diese mit Soda gesättigt und von dem unangegriffenen Paraffin geschieden, giebt wie im vorigen Versuch mit Weingeist behandelt feste und gelöste Seifen.

Die Säuren der festen Seife wurden mit überhitztem Dampf destillirt und erhöhten dadurch ihren Siedpunkt von 56° auf 64° C., auch entfärbten sie sich hierbei. In Bleisalze verwandelt erhielt man eine Säure, deren Schmelzpunkt schliesslich sich auf 76° C. erhob. Das Silbersalz gab Zahlen, die auf eine etwas verunreinigte Cerotinsäure schliessen lassen.

Gleichzeitig waren eine Menge niederer Säuren in der Reihe gebildet, unter denen Essig-, Butter-, Baldrian- und Oenanthylsäure durch fractionirte Sättigung und Destillation nachgewiesen werden konnten, namentlich war die letztgenannte reichlich vorhanden.

Als die zur Oxydation gebrauchte Salpetersäure nachher destillirt wurde, ging Blausäure über und es trat von Neuem heftige Reaction ein. Man hielt inne, sättigte mit Soda und fällte mit Bleinitrat. Die durch Schwefelwasserstoff zersetzten Bleisalze gaben eine Säure von 117° C. Schmelzpunkt und als diese in Eisenoxydsalz verwandelt, letzteres mit Ammoniak zerlegt und das Ammoniaksalz durch Salpetersäure zersetzt war, eine Säure von 106° C. Schmelzpunkt. Aus dieser liess sich nach Arppe's Verfahren fast reine Bernsteinsäure von 172° C. Schmelzpunkt und Anchoinsäure von 117—118° Schmelzpunkt gewinnen.

Die Vff. sind der Ansicht, dass diese letztere Säure ein Oxydationsproduct der Cerotinsäure sei.

Digitized by Google

XI.

Die Isolirung des Sulfocarbonyl-Harnstoffs.

Die bisherigen vergeblichen Versuche, das Schwefelcyanammonium in den entsprechenden Harnstoff $\left.\begin{matrix}CS\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ umzuwandeln, wie es so leicht beim cyansauren Ammoniak $\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}O$ in den gewöhnlichen Harnstoff $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ gelingt, haben E. Reynolds nicht abgeschreckt, noch einmal die Sache auf dem allereinfachsten Wege zu versuchen, und es ist ihm die Darstellung in der That gelungen (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 1. Jan. 1869).

Das Verfahren war folgendes: es wurde Schwefelcyanammon vollständig getrocknet, dann einer successiv steigenden Temperatur bis 170° C. ausgesetzt und hierbei ein Paar Stunden erhalten. Das Salz schmolz bei 159° C. (die frühere Zahl 147° ist unrichtig) und entwickelte eine Spur Schwefelammon und kaum eine von Schwefelkohlenstoff. Bis 100° abgekühlt wurde die Schmelze mit dem gleichen Gewicht Wasser von 80° behandelt und die von etwas schwarzer Materie abfiltrirte Lösung krystallisiren gelassen. Es schieden sich feine seidenglänzende Nadeln aus, die man aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirte und wieder ebenso erhielt. Mehrmalige Umkrystallisirung ist nöthig, um sie rein zu haben.

Der Sulfocarbonyl-Harnstoff krystallisirt in langen feinen Nadeln oder dicken kurzen Prismen des rhombischen Systems, welche in mässig trockner Luft beständig sind, leicht in Wasser und Alkohol, spärlich in Aether sich lösen, bitter schmecken und neutral reagiren. Ihre wässrige Lösung färbt Eisenoxydsalze nicht roth, ausser wenn sie vorher auf 140° C. erhitzt war. Mit Kalihydrat, Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, zerlegen sie sich nach der Gleichung

Digitized by Google

$(CS)H_4N_2 + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H_2S$. Der Schmelzpunkt ist 149° C. Auf Platinblech verflüchtigen sie sich ohne Schwärzung, im Kölbchen entwickeln sie Schwefelammon, Schwefelkohlenstoff und Ammon (?), schwärzen sich sofort und geben ein gelbes Oel und einen weissen Rückstand von den Eigenschaften des Hydromellons.

Die Analyse, theils mit chromsaurem Blei, theils mit Salpetersäure, theils mit Natronkalk ausgeführt, gab Zahlen, die der Formel CSH_4N_2 genau entsprechen, und diese wird auch durch die Verbindungen bestätigt. In Bezug auf letztere besitzt indess dieser Harnstoff eine ungewöhnliche Abweichung von dem gewöhnlichen, indem er mehr saure als basische Eigenschaften besitzt. Es konnte zwar die Verbindung mit Salpetersäure, nicht aber eine mit Salzsäure oder Oxalsäure erhalten werden. Bei der Wechselwirkung mit Salzen ersetzte er einen Theil des sauren Elements der letzteren.

Das *Nitrat*, $(CS)H_4N_2.HNO_3$, ist eine sehr unbeständige Verbindung, die aus einer gesättigten Lösung bei Zusatz von reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in schönen Krystallen sich ausscheidet. Sie muss zwischen Papier gepresst und schnell in einem trocknen Luftstrom getrocknet werden, sonst zersetzt sie sich sogleich. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird der Schwefel leicht in Schwefelsäure übergeführt.

Die *Goldverbindung*, mit gesättigter Lösung und neutralem Goldchlorid bereitet, scheidet sich beim Verdunsten in schönen, perlglänzenden monoklinen Krystallen aus, denen die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(CS)H_4N_2\\(CS)H_4N_2\\Cl\end{matrix}\right\}Au$ zukommt, wenn die Harnstofflösung bei der Darstellung vorwaltet. Ist aber das umgekehrte der Fall, so bildet sich ein rothgelber Niederschlag, der sich sogleich wieder zersetzt und vom Vf. beargwohnt wird, als enthalte er, verglichen mit der vorigen Verbindung, 1 At. Chlor mehr und 1 At. Sulfoharnstoff weniger.

Platinverbindungen existiren mehrere, von denen eine sehr bezeichnend für diesen Harnstoff ist.

Wenn ein kleiner Ueberschuss wässriger Harnstofflösung mit fast neutralem Platinchlorid gemischt wird, scheidet sich

Digitized by Google

ein rother krystallinischer Niederschlag aus, unter dem Mikroskop durch die federige Gestalt der langen Prismen ausgezeichnet. Schnell gewaschen mit Wasser und Weingeist, gepresst und unter 80° C. getrocknet, ist die Verbindung beständig, feucht zersetzt sie sich leicht. Sie hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(CS)H_4N_2\\(CS)H_4N_2\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ Pt.HCl, entspricht also der oben angeführten Goldverbindung.

	Atomgew.	Ber.	Gef.		
Pt	197	43,15	43,18	42,94	—
Cl_3	106,5	23,33	—	—	22,62
S_2	64	14,03	13,95	—	—
N_4	56	12,26	—	—	12,22
C_2	24	5,26	—	—	—
H_9	9	1,97	—	—	—

Wenn man aber einen Ueberschuss salzsäurehaltigen Platinchlorids zu der Harnstofflösung setzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein schmutziger brauner Niederschlag ab, der 52,38 p.C. Platin enthält, und dies entspricht der Formel $(CS)H_4N_2Cl_3Pt$. Der Vf. giebt diese Formel aber noch nicht für ganz zuverlässig und wünscht erst noch 2 andere Platinverbindungen zu untersuchen.

Die *Silberverbindung*, $((CS)H_4N_2)_2Ag_2O + 4H_2O$, scheidet sich in seidenglänzenden Nadeln aus, die aus Wasser mit ein wenig freier Salpetersäure umkrystallisirt werden. Man trocknet im Luftstrom schnell bei gewöhnlicher Temperatur und kann selbst so eine beginnende Zersetzung kaum verhüten. Im Rohr erhitzt zerlegen sie sich in Schwefelsilber und ein Sublimat unter schwacher Detonation. Kocht man sie mit Wasser und Silberoxyd, so setzen sie sich in Silbersulfuret und gewöhnlichen Harnstoff um, $(CS)H_4N_2 + Ag_2O = (CO)H_4N_2 + Ag_2S$.

Quecksilberoxydverbindungen. Verdünnte Lösung des Sulfoharnstoffs und fast neutrales Quecksilbernitrat geben allmählich einen krystallinischen Niederschlag, $2((CS)H_4N_2)3HgO + 3H_2O$, der bei längerem Waschen in $(CS)H_4N_2.4HgO$ über-

Digitized by Google

geht. Bei starkem Ueberschuss von Quecksilbernitrat scheint die Verbindung, $((CS)H_4N_2)_2N_2O_5 . 3HgO$, zu entstehen.

Es existirt demnach der mit dem Schwefelcyanammon isomere und bestimmt differente Harnstoff, dessen zusammengesetzte Derivate Hofmann im Allyl-, Phenyl-Sulfocarbamid und vielen anderen ähnlichen entdeckte.

Wahrscheinlich wird auch dieser Harnstoff aus dem sulfocarbaminsauren Ammoniak sich darstellen lassen, wie der gewöhnliche aus carbaminsaurem. Von diesem Gesichtspunkt aus kann er mit Kolbe als Amid der Sulfocarbaminsäure $\left.\begin{matrix}(CS)H_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N$ angesehen werden.

XII.

Einwirkung des Natriums auf Valerianäther.

In der früher (dies. Journ. **106**, 220) angegebenen Weise hat A. Wanklyn auch die Zersetzung des valeriansauren Aethers durch Natrium genauer studirt und dabei ein Resultat erhalten, welches etwas abweichend von dem speciellen Verlauf in der Zersetzung des Essigäthers ist. Während für letzteren die Zersetzungsgleichung ist:

$$3\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 4Na = 3\left\{\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\Na\end{matrix}\right\},$$

ist sie für den Valerianäther folgende:

$$2\left\{\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na_2 = \left\{\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das Verfahren, mittelst dessen der Vf. dies feststellte, war folgendes:

Zuerst wurde die Reinheit des Baldrianäthers durch Titrirung (nach seinen früheren Verfahren) festgestellt. Dann liess man auf gewogene Mengen desselben eine bestimmte Menge Natrium wirken, nachdem eine Anzahl C.C. reinen Aethers hinzugefügt war. Diese Einwirkung ging *ohne irgend eine Gasentwicklung* vor sich. Hierauf wurde Wasser hinzugesetzt. Auch dieses veranlasste keine Gasentwicklung, wenn alles Natrium zuvor verschwunden war. Vielmehr theilte sich

Digitized by Google

nun die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere ölartige.

In der unteren wässrigen wurde der Gehalt an freiem Alkali titrirt und der darin enthaltene Weingeist abdestillirt und gewogen.

Die obere ölige, welche viel Aether enthielt, wurde von letzterem befreit und gewogen, dann ein Pröbchen der Elementaranalyse unterworfen, der Rest der fractionirten Destillation. Durch letztere trennte sie sich in 2 Theile, davon der eine zwischen 130° und 140° übergehende sich als valeriansaurer Aether, der andere bei 215° C. übergehende als eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ auswies. Die Mengenverhältnisse waren derartig, dass fast genau die Hälfte der öligen Flüssigkeit aus Baldrianäther, die andere Hälfte aus $C_5H_{10}O$ bestand.

Die letztere Substanz nennt der Vf. *Polyvaleral* n. $C_5H_{10}O$. Sie ist ein ganz blassgelbes Oel von kräftigem und eigenthümlichem Geruch, 215° C. Siedepunkt und 0,9 spec. Gew. Durch begrenzte Oxydation scheint sie nur Valeriansäure zu geben. Dass sie nicht valeriansaures Amyl sei, lehrte ihre Unangreifbarkeit durch weingeistige Kalilösung, wodurch die Menge der im öligen Gemisch vorhandenen beiden Constituenten festgestellt wurde. Der valeriansaure Aethyläther wurde auf diese Weise zerlegt und titrirt:

Quantitativ war der Verlauf folgender:

30,4 Grm. Baldrianäther lösten 5,8 Grm. Natrium und bei der Titrirung fanden sich im kaustischen Zustande (d. h. nicht zu einer neutral reagirenden Verbindung verbraucht) 5,13 Grm. Metall wieder, also geradezu die angewandte Menge. Berechnet man, dass gleiche Aequivalente Natrium und Baldrianäther in Wechselwirkung getreten seien, so würden 30,4 Grm. des Aethers 5,38 Na beansprucht haben.

Die gewonnene Menge Weingeist (absolut) betrug 4,5 Grm., die Rechnung nach obiger Formel verlangt 5,3 Grm.

Die ölige Schicht wog 18,1 Grm. und enthielt 9,0 Polyvaleral, das übrige war Baldrianäther. Die Rechnung für 30,4 Grm. Substanz verlangt 25,2 Grm. ölige Masse, wovon 10 Polyvaleral und 15,2 Baldrianäther. Diese Abweichung

Digitized by Google

von der Rechnung erklärt den Verlust bei der Verdunstung des gemeinen Aethers, welcher eine grosse Menge Baldrianäther mit fortgeschleppt hat.

Vergleichen wir nun die hier angeführte Zersetzungsweise eines Aethers mit den früheren, so zeigt sich das Gemeinsame darin, dass Verbindungen des Natrium einerseits mit Alkohol, andererseits mit dem Säureradical sich bilden, und der Unterschied liegt in der quantitativen Zusammensetzung der letzteren.

Diese beiden Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, aus dem Alkoholnatrium resultirt Alkohol, aus dem Valeryl-Natrium das Polyvaleral.

(Phil. Mag. [4] **36**, Decb. No. 245, p. 454.)

XIII.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf ein Gemisch von Jod und Essigsäureanhydrid.

Bekanntlich stellte Schützenberger durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Essigsäureanhydrid einen Körper dar, den er essigsaures Chlor nannte, da in ihm das Chlor die Stelle des Metalls in den essigsauren Salzen zu vertreten scheint. Dieser Körper wird durch Jod unter Bildung einer Jodverbindung zersetzt, welche man als dreifachessigsaures Jod ansehen kann, und welche sich auch direct beim Einleiten von unterchloriger Säure in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod bildet. Bei letzterer Darstellungsweise beobachtete Vf. im Anfang der Reaction das Entstehen von gelben Nadeln, welche er jedoch nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten konnte, und von denen er nur nachwies, dass sie gleichzeitig Chlor und Jod im Verhältniss ihrer Elemente enthielten.

Es ist ihm jetzt gelungen, den Körper rein darzustellen, und theilt er (Compt. rend. t. **66**, p. 1340) nebst einigen neuen Reactionen des essigsauren Jods Folgendes darüber mit.

Die Nadeln werden mehreremal aus Essigsäureanhydrid, in dem sie sich in der Wärme lösen, umkrystallisirt, darauf,

Digitized by Google

nachdem die Mutterlauge gut abgelaufen ist, mit Vierfachchlorkohlenstoff, von einer Temperatur von 10° unter Null, wiederholt gewaschen, im luftleeren Raum vollständig getrocknet und vom anhängenden Chlorkohlenstoff befreit. So gereinigt widerstehen sie den Einflüssen der Luft und Feuchtigkeit längere Zeit, während sie nur aus wasserfreier Essigsäure umkrystallisirt sich bald zersetzen.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel

$$J[(C_2H_3O_2)_2Cl]$$

und bildet er sich nach folgender Gleichung

$$(C_2H_2O)_2O + J + Cl_2O = J(C_2H_3O_2)_2Cl + Cl.$$

Ein Ueberschuss von unterchloriger Säure wandelt den Körper direct in dreifachessigsaures Jod um.

Wasser zersetzt ihn unter Bildung von Essigsäure, Chlor- und Jodwasserstoffsäure und Chlorjod. Mit wasserfreier Essigsäure erhitzt, zersetzt er sich gegen 100° C. unter Bildung von Acetylchlorür, Jodessigsäure, einer Spur Jod, Kohlensäure und Essigsäure-Methyläther.

Mit Vernachlässigung der Bildung einer Spur freien Jods stellt Vf. für den Vorgang folgende Gleichung auf:

$$J(C_2H_3O_2)_2Cl + (C_2H_3O)_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_3OCl +$$

$$CO_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O.$$

In Betreff der Eigenschaften des dreifachessigsauren Jod giebt Vf. einige neue Beobachtungen.

1) Metalle, wie Kupfer reagiren in der Kälte auf eine Lösung desselben in Essigsäureanhydrid, und geben Essigsäure und eine Jodverbindung des betreffenden Metalls.

2) Zinkäthyl reagirt heftig und liefert essigsaures Zink, Essigsäureäthyläther und Jodäthyl.

3) Auf kaltes und trockenes Benzol wirkt der Körper nicht ein, erhitzt man jedoch das Gemisch bis zum Siedepunkt des Benzols, so löst er sich auf und kann beim Erkalten auskrystallisiren. Nach und nach verschwindet er jedoch und zersetzt sich unter Bildung von Einfach-, Vierfach- und Fünffach-Jodbenzol, von denen das erstere in grösster Menge entsteht.

Digitized by Google

Zum Schluss erwähnt Vf., dass die Zersetzung des Chlor und Jod enthaltenden Körpers bei Gegenwart von wasserfreier Essigsäure ein Mittel bietet, um leicht Jodessigsäure darzustellen, welche sich jedoch nach seinen Versuchen auch leicht, durch Erhitzen eines Gemisches von wasserfreier Essigsäure, Jod und Jodsäure auf 140° C. bereiten lässt.

XIV.

Ueber quantitative Bestimmung des Kupfers im Niederschlage durch Schwefelwasserstoff.

Von

Emil Ulrici.

Bei dem Glühen des Niederschlags aus Kupferlösung durch Schwefelwasserstoff, zur nachherigen quantitativen Bestimmung desselben, war es mir aufgefallen, dass das Gewicht der geglühten Masse stets in einem bestimmten Verhältniss zu dem später ermittelten Kupfergehalt stand, und beschloss ich in Folge dessen der Angelegenheit nähere Beachtung zu widmen.

Die von mir dieserhalb angestellten Versuche, deren Resultate weiter unten mitgetheilt ist, ergaben Folgendes:

1) Der Niederschlag aus Kupferlösung durch Schwefelwasserstoff, im offenen oder bedeckten Porcellantiegel auf das kräftigste längere Zeit geglüht, hinterlässt einen Glührückstand, der der Berechnung nach fast genau der Formel Cu_2S entspricht.

2) Dieser Glührückstand ist stets ein Gemisch von Cu_2S und CuO.

3) Wird im offenen Tiegel geglüht, so bildet sich mehr CuO und weniger Cu_2S, die Masse nimmt eine röthlich marmorirte Färbung an, und das Resultat ist im Ganzen weniger zufriedenstellend, als wenn im bedeckten Tiegel geglüht, der Tiegel jedoch von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen und geöffnet wird (auf wenige Secunden), in letzterem Falle hat der Glührückstand eine gleichförmige chocoladenfarbene bis

Digitized by Google

mattschwarze Färbung und bildet eine Zusammensetzung nach der Formel ($Cu_2S + CuO$).

0,7715 Cu in NO_5 gelöst, durch HS gefällt und Niederschlag im *offenen Tiegel* geglüht, ergab 0,968 Glührückstand, der folgendermassen zusammengesetzt war:

Cu	0,7715
S	0,1269
O	0,0696
	0,9680

also weniger S und mehr O wie nach der Formel enthielt; während 0,758 Cu in derselben Weise behandelt, aber im *bedeckten Tiegel* geglüht, ergaben: Glührückstand 0,950, bestehend aus

Cu	0,758
S	0,128
O	0,064
	0,950

also genau entsprechend der Formel ($Cu_2S + CuO$).

4) Da der Procentgehalt von Kupfer in CuO und in Cu_2S derselbe ist, so ist es bei Berechnung des Kupfergehalts gleichgültig, ob letzterer in der einen oder der anderen Verbindung vorhanden und in welchem Mengenverhältniss diese beiden Verbindungen unter einander stehen.

5) Auf das Gewicht des Glührückstands hat es keinen Einfluss ob in der ursprünglichen Flüssigkeit neben dem Kupfer noch andere Metalle enthalten, vorausgesetzt natürlich, dass dieselben nicht durch HS fällbar waren, auch ergiebt sich dasselbe Resultat selbst wenn der im Filter gesammelte Niederschlag einen grossen Ueberschuss an Schwefel enthält.

Bei Durchsicht umstehender Tabelle zeigte es sich, dass, wie schon oben bemerkt, das Glühen im offenen Tiegel weniger genaue Resultate liefert; bei dem Glühen im bedeckten Tiegel beträgt die Differenz bei den elf angestellten Versuchen im Durchschnitt $^9/_{100}$ p.C., also noch nicht ganz $^1/_{1000}$ der verwandten Kupfermenge und selbst diese verschwindend kleine Differenz lässt sich vielleicht auf die Verschiedenheit im Gewicht der Filter-Asche zurückführen, die mit 0,004 Grm.

Digitized by Google

Resultate der angestellten Versuche.

Kupfer verwandt	Gewicht nach dem Glühen im offenen Tiegel	Gewicht nach dem Glühen im bedeckten Tiegel	Entsprechend einer Kupfermenge von		
Grm.			p.C.	p.C.	
0,558		0,698		99,8	
0,350		0,443		100,8	
0,259		0,325		100,0	
0,772		0,968		100,0	
0,758	0,954		101,1		
1,017		1,208		100,4	4 Grm. Kupfervitriol
0,508	0,643		100,9		2 „ „
0,508		0,638		100,1	2 „ „
1,641	2,079		101,9		
0,536		0,673		100,1	
0,551	0,706		102,1		
0,566	0,720		101,5		
0,899		1,124		99,8	
0,880	1,132		102,6		
0,883		1,108		100,1	
0,823		1,030		99,9	
0,816		1,022		100,0	

berechnet ist, aber bei der Ungleichheit des gewöhnlichen Filterpapiers wohl Differenzen bis zu 0,001 Grm. zulässt.

Das von mir angewandte Verfahren war das gewöhnliche: das Kupfer wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung stark mit Wasser versetzt, HS eingeleitet, filtrirt, das Filter mit dem darin befindlichen Rückstande kräftig getrocknet, bis letzterer hornartig vom Filter herunter fiel, das Filter über dem Tiegel möglichst vollkommen verbrannt und das Ganze wie vorher angegeben geglüht.

Es scheint mir wünschenswerth, dass dies ausserordentlich vereinfachte Verfahren auch von anderer Seite einer Prüfung unterworfen wird.

Die Versuche wurden in dem unter Aufsicht des Herrn Prof. Dr. Fleck stehenden Laboratorium der Dresdener Polytechnischen Schule vorgenommen.

Dresden, den 10. Juni 1869.

Digitized by Google

XV.

Notizen.

1) Vermischte Mittheilungen.

Herr Prof. Barth in Innsbruck hat zufolge einer Mittheilung des Herrn Prof. Hlasiwetz an die Wiener Akademie über die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali gearbeitet, wobei nicht, wie erwartet wurde, sich blos Kresol bildet, sondern vornehmlich zwei Säuren, Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure entstehen, die erste in weit überwiegender Menge, daneben geringe Mengen von, wahrscheinlich isomeren Kresolen, und etwas Phenol. Er hofft in kurzer Zeit über die Trennung der beiden, ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure entstehenden isomeren Sulfosäuren berichten zu können und die Modificationen des Verfahrens zu finden, bei denen wesentlich die Körper C_7H_8O entstehen.

In einer Abhandlung über die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins zeigt Barth, dass die erstere Säure durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure übergeführt wird, gerade so wie die isomere Hydroparacumarsäure. Aus dieser Thatsache folgt, dass die bisherige Auffassung der Phloretinsäure als der Orthoreihe angehörend unrichtig ist und dass daher der wahre Grund der Isomerie dieser beiden Oxyphenylpropionsäuren noch erforscht werden muss. Was die Constitution des Tyrosins betrifft, so zeigt er, dass die neuerlich von Hüfner ausgesprochene Ansicht, wonach dasselbe als Amidophloretinsäure zu betrachten wäre, sowie auch seine eigene frühere, die dasselbe als Aethylamidoparaoxybenzoësäure darstellte, nicht haltbar sei, und zwar folgert er dies aus dem Verhalten aromatischer Amidosäuren gegen schmelzendes Kali, wobei die im Benzolkerne substituirte Gruppe NH_2 entweder durch OH ersetzt wird oder die Zersetzung eine viel weitergehende ist und schmierige oder gasförmige Producte gebildet werden, nicht aber, wenigstens in nennenswerther Menge nicht, Wasserstoff statt NH_2 eintritt, wie es der Fall sein müsste, wenn Amidophloretinsäure in Paraoxybenzoësäure verwandelt werden

Digitized by Google

sollte. Tyrosin liefert aber genau die der Gleichung entsprechende Menge von Paraoxybenzoësäure. Der Verfasser hat auch die von Schmitt und Nasse durch vorsichtiges Erhitzen aus dem Tyrosin erhaltene Basis einer Oxydation mit Kali unterworfen und daraus ebenfalls Paraoxybenzoësäure erhalten; ein weiterer Beleg, dass der Stickstoff in derselben nicht mit dem Benzolkerne, sondern mit einem Kohlenstoff der Seitenkette verbunden ist.

Aus allen Thatsachen zieht er den Schluss, dass das Tyrosin als eine Oxyphenylamidopropionsäure zu betrachten sei und wird weitere Versuche anstellen, um auf Grundlage der mitgetheilten Ansichten zu einer Synthese dieses interessanten Körpers zu gelangen.

Herr Karl Senhofer hat auf Veranlassung des Prof. Barth die von letzterem schon früher erhaltene und zur Darstellung von Protocatechusäure benutzte Sulfoxybenzoësäure rein dargestellt, ihre näheren Verhältnisse, sowie mehrere Salze derselben untersucht. Zugleich macht er Mittheilung über einige bei der Darstellung der Oxybenzoësäure aus Sulfobenzoësäure entstehenden Nebenproducte, die in einer früheren Arbeit blos nebenher erwähnt waren und findet, dass dabei neben Spuren von Protocatechusäure intermediäre nicht krystallisirbare Producte gebildet werden, die nach den angestellten Analysen als Zwischenglieder zwischen Benzoë- und Paraoxybenzoësäure einerseits und zwischen letzterer und Protocatechusäure andererseits angesehen werden können, und für die er eine Anologie in den intermediären Producten findet, die aus Bittermandelöl, Eugenöl etc. durch wasserfreie Phosphorsäure entstehen.

Dr. Malin endlich berichtet in einer Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung von Protocatechusäure aus Sulfoanissäure, bei welchem circa 12—15 p.C. der angewendeten Sulfosäure an Protocatechusäure erhalten werden, die sich überdies durch ihre grosse Reinheit auszeichnet. Dies Verfahren liefert einen neuen Beweis, dass die Ersetzung von SHO_3 durch OH beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht nur für Kohlenwasserstoffe und Phenole, sondern auch für die

Digitized by Google

aromatischen Säuren allgemeine Giltigkeit hat. Aus Protocatechusäure gedenkt er dann Methyl- und Aethylderivate darzustellen und diese weiter zu untersuchen. Zugleich hat er, um die schon von Prof. Barth ausgesprochene Identität von Protocatechusäure mit Carbohydrochinonsäure auch durch directen Vergleich zu bestätigen, letztere nach der Methode von Hesse dargestellt und gefunden, dass beide Körper in ihrem ganzen Verhalten etc. vollkommen gleich sind.

Herr Prof. Hlasiwetz legte ferner der Akademie eine in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Weselsky ausgeführte Untersuchung „über einige Succinylderivate" vor.

Anknüpfend an eine Beobachtung von Kekulé, dass essigsaures Phenol und Kaliumsulfhydrat sich nicht zu essigsaurem Kali und Sulfophenylalkohol, sondern zu Thiacetsäure und Phenol umsetzen, wurde versucht, mittelst einer analogen Reaction eine Schwefelbernsteinsäure zu erhalten.

Zu dem Ende stellte der Vf. zuerst aus Succinylchlorür und Phenol das bernsteinsaure Phenol dar, eine schön krystallisirte Verbindung, die er näher beschreibt, und zersetzte diese in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfhydrat.

Bei Befolgung gewisser Cautelen erhält man hierdurch leicht eine krystallisirte Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\K_2\end{matrix}\right\}S_2$. Diese jedoch liefert mit stärkeren Säuren nicht, wie man erwarten könnte, ein Hydrat von der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$, sondern es entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung das Anhydrid der Schwefelbernsteinsäure oder das Succinylsulfür $C_4H_4O_2S$. Die Verbindung ist farblos, krystallisirt gut, ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt intensiv süss und ist sehr zersetzlich.

Von den Constitutionsformeln der hier in Betracht kommenden Verbindungen

$COHO$	$COCl$	COC_6H_5O
C_2H_4	C_2H_4	C_2H_4
$COHO$	$COCl$	COC_6H_5O
Bernsteinsäure,	Succinylchlorür,	Succinylphenol,

Google

ausgehend, ist der Vorgang der Bildung des Succinylsulfürs ausgedrückt durch das Schema:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}COC_6H_5O\\ C_2H_4\\ COC_6H_5O\end{matrix} + \begin{matrix}KHS\\ KHS\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.HO\\ C_6H_5.HO\end{matrix} + \underbrace{\begin{matrix}COKS\\ C_2H_4\\ COKS\end{matrix}}_{\text{Kaliumsalz}}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}COKS\\ C_2H_4\\ COKS\end{matrix} + \begin{matrix}HCl\\ HCl\end{matrix} = \begin{matrix}KCl\\ KCl\end{matrix} + H_2S + \underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_4\\ CO\end{matrix}\right\}S.}_{\text{Succinylsulfür.}}$$

Es scheint demnach, dass ein Schwefelbernsteinsäurehydrat und vielleicht die Hydrate solcher schwefelhaltiger mehrbasischer Säuren überhaupt, entweder gar nicht existirt oder nur einen ganz ephemeren Bestand hat.

Der Vf. beabsichtigt, demnächst nach einem ähnlichen Verfahren ein Sulfoxalyl darzustellen, eine Verbindung, welche dem Kohlenoxysulfid von v. Than analog constituirt wäre.

Prof. Hlasiwetz erhält durch ein Reductionsverfahren mit Cyankalium, welches in seinen Einzelnheiten später beschrieben werden soll, aus dem binitrirten Naphtol einen schönen violetten Farbstoff, welcher in einigen Stücken eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Indigo hat, und Herr Dr. E. v. Sommaruga, welcher auf Veranlassung des Prof. Hlasiwetz die, den isopurpursauren Salzen homologen Verbindungen aus dem Trinitrokresol dargestellt und untersucht hat, beobachtete die Bildung eines ganz analogen Körpers auch aus diesem Nitroproduct.

Es scheint, dass die Entstehung dieser Körper erst bei jenen Verbindungen der sogenannten aromatischen Reihen beginnt, die, wie man sich vorstellt, an den Benzolkern angelagerte Seitenketten besitzen, denn aus reinen Phenylverbindungen konnten solche Umsetzungsproducte nicht erhalten werden.

Es liegt demnach nahe zu glauben, dass sie auch mit den Anilinfarben in einer genetischen Beziehung stehen.

Mit der vorliegenden Notiz beabsichtigt Prof. Hlasiwetz, den in der Ausführung befindlichen Untersuchungen die Priorität zu wahren.

Digitized by Google

2) Zur Kenntniss der Balata.

Von

A. Sperlich.

(Aus d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Januar 1869.)

Seit einigen Jahren kommt unter dem Namen Balata ein Product im Handel vor, welches seinen Eigenschaften nach zwischen Kautschuk und Guttapercha einzureihen ist und auch in der Industrie eine ähnliche Verwendung findet wie diese Stoffe. Dieser Handelsartikel wird aus dem eingetrockneten Milchsafte des sogenannten *Bully-tree (Sapota Muelleri)*, einer über ganz Guyana verbreiteten *Sapotacee* gewonnen und hauptsächlich von Berbice nach Europa gebracht. Es schien mir nicht uninteressant zu sein, eine Elementaranalyse dieses Körpers, welchen ich der Güte des Herrn Professor Wiesner verdanke, auszuführen, um zu erfahren, ob die Balata auch in ihrer chemischen Zusammensetzung mit Kautschuk und Guttapercha übereinstimmt.

Eine kleine Voruntersuchung, welcher das im Handel vorkommende Rohproduct unterzogen wurde, belehrte mich, das dasselbe nur wenige Procente Sauerstoff enthalte und daher wohl ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Körpers mit einem Kohlenwasserstoff sei. Um nun diesen letzteren, welcher jedenfalls die Hauptmenge des Products ausmacht, abzuscheiden, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Die rohe Balata wurde in kleine Stückchen zerschnitten und diese einmal mit schwach angesäuertem, kochenden Wasser behandelt, wodurch eine geringe Menge eines gelblichbraunen Farbstoffs entfernt wurde. Die Balata wurde hierauf wiederum getrocknet und zu wiederholtenmalen mit absolutem Alkohol ausgekocht, wodurch ein farbloses Harz in Lösung ging.

Die so behandelte Substanz wurde abermals scharf getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff übergossen und an einen warmen Ort gestellt. Die einzelnen Stückchen von Balata quollen hierbei stark auf und lösten sich endlich in einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels unter Hinterlassung

Digitized by Google

einer geringen Menge eines braunen, holzigen Körpers, zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf.

Diese Lösung wurde in einen Kolben gebracht und der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei die Balata in Form einer durchscheinenden weissen Haut zurückblieb.

Diese Haut wurde herausgenommen, mittelst einer Scheere in feine Streifen zerschnitten, diese zu wiederholtenmalen mit Aetheralkohol ausgekocht, und hierauf in der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Zum Behufe der Analyse wurde dieselbe im Platinschiffchen nochmals bei 100° C. scharf getrocknet und ergab bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,221 Grm. Substanz lieferten 0,716 Grm. Kohlensäure und 0,228 Grm. Wasser.

II. 0,229 Grm. Substanz gaben 0,747 Grm. Kohlensäure und 0,2338 Grm. Wasser.

100 Theile der Substanz enthielten demnach:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff . . .	88,34	88,64	88,49
Wasserstoff . . .	11,44	11,31	11,37
	99,78	99,95	99,86

Diese Zahlen kommen jenen, welche Adriani*) bei der Untersuchung der reinen Guttapercha erhielt, ziemlich nahe, denn derselbe giebt an, dass dieser Körper 87,91 p.C. Kohlenstoff und 11,94 p.C. Wasserstoff enthalte.

Den eingetrockneten Milchsaft des *Bully-tree*, aus welchem die Balata dargestellt wird, habe ich ebenfalls einer Elementaranalyse unterworfen, und gefunden, dass derselbe in 100 Gewichtstheilen 81,31 Gewichtstheile Kohlenstoff und 10,17 Gewichtstheile Wasserstoff enthalte. Diese Substanz ist demnach sauerstoffhaltig, eine Eigenschaft, welche bekanntlich auch dem eingetrockneten Milchsaft der Guttapercha und des Kautschuks zukommt.

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1860, p. 496.

Digitized by Google

3) Ueber die Peptontheorien und die Aufsaugung der eiweissartigen Substanzen

hat Prof. Brücke der Wiener Akademie eine Abhandlung vorgelegt, in welcher er nachweist, dass der gangbaren Annahme entgegen, normaler Weise eiweissartige Substanzen aufgesaugt werden, welche noch nicht die Eigenschaften haben, die man den Peptonen zuschreibt. Wenn solche weniger veränderte Eiweisskörper resorbirt werden, so können sie auch für den Wiederersatz und den Zuwachs der Eiweisssubstanzen des Organismus verwendet werden und man ist nicht mehr mit Nothwendigkeit zu der bisherigen Annahme gedrängt, dass die letzteren aus den Peptonen stammen. Die Theorien, nach welchen die Peptone im Körper zu Eiweisssubstanzen regenerirt oder reconstruirt werden, verlieren damit ihre thatsächliche Grundlage. Möglicherweise gehen die resorbirten Peptone dem weiteren Zerfalle entgegen.

Anz. d. Wien. Akad.

---

4) Ueber das Jodbenzyl

hat Herr Prof. Ad. Lieben aus Turin der Wiener Akademie eine Abhandlung eingesandt.

Vf. zeigt darin, dass *Methylchlorbenzol,* $C_6H_4 . Cl . CH_3$, von Jodwasserstoffsäure bei 140° gar nicht angegriffen, dass hingegen das isomere *Chlorbenzyl,* $C_6H_5 . CH_2Cl$, unter denselben Umständen in Toluol und höher siedende Kohlenwasserstoffe verwandelt wird. Lässt man aber Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Chlorbenzyl einwirken, so erhält man *Jodbenzyl* als einziges Product. Das Jodbenzyl ist ein fester krystallinischer Körper, der bei 24,1° schmilzt und in furchtbarer Weise die Augen zu Thränen reizt. Er giebt ausnehmend leicht doppelte Zersetzungen und ist daher zur Darstellung von Benzylpräparaten sehr geeignet.

Anz. d. Wien. Akad.

---

5) Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen.

In einer der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung weist Ad. Lieben aus Turin nach, dass das Butylenchlor-

Digitized by Google

hydrin, welches durch diese Einwirkung zunächst entsteht, mit Wasser und Natriumamalgam behandelt einen Butylalkohol liefert, der bei seiner Oxydation Essigsäure giebt. Derselbe ist demnach *Aethylmethylcarbinol* und identisch mit demjenigen Alkohol, der durch Verbindung desselben Butylens mit Jodwasserstoff und darauf folgende Verseifung erhalten werden kann. Anz. d. Wien. Akad.

---

6) Krappfarbstoff.

In der mit verdünnten Mineralsäuren behandelten Wurzel der Färberröthe befindet sich nach Rochleder's vorläufiger Mittheilung ausser Alizarin und Purpurin eine Substanz, die in Hinsicht ihrer Zusammensetzung diesen beiden Farbstoffen sehr nahe steht. Dieser Stoff kommt nur in sehr kleiner Menge im Krapp vor. Seine Lösungen in alkalischen Flüssigkeiten sind nahezu von derselben Farbe, wie eine alkalische Lösung der Chrysophansäure. Aus alkalischen Flüssigkeiten wird er durch Säuren in gelatinösen, sehr blassgelben Flocken gefällt, die vollkommen amorph sind. Aus Weingeist krystallisirt diese Substanz in orangegelben, aus Essigsäure in citronengelben Nadeln. Ihre Lösung in Essigsäure enthaltendem Wasser färbt Seide und Schafwolle beim Kochen schön und dauerhaft goldgelb. In der Kattunfärberei und Druckerei ist er nicht verwendbar.

Anz. d. Wien. Akad.

---

7) Ueber einen neuen Farbstoff Xylindeïn.

Rommier berichtet (Compt. rend. t. **66**, p. 108) über einen neuen Körper, den er neben der von Fordos entdeckten Xylochloreïnsäure, in abgestorbenen Bäumen des Waldes von Fontainebleau aufgefunden hat, Folgendes.

Zur Darstellung des Xylindeïns, wie Vf. den neuen Körper nennt, wird das getrocknete und zerriebene Holz mehrere Mal mit einer Lösung behandelt, welche auf 100 Th. Wasser 1 Th. kohlensaures Kali oder Natron enthält; die Flüssigkeit wird filtrirt, dann Salzsäure zugesetzt und der sich bildende Niederschlag mit schwach saurem Wasser gewaschen.

Digitized by Google

1 Kilogrm. so behandelten Holzes giebt 60—80 Grm. trockenen Niederschlag. Dieser wird in 1 Liter Wasser, welches 20 Grm. Kali enthält, gelöst, die Lösung mit 2 Liter Alkohol von 85° gemischt, und zu dieser Flüssigkeit $^1/_2$ Liter gesättigte Kochsalzlösung gegeben. Unter diesen Bedingungen schlägt sich das Xylindeïn nieder, während der grösste Theil der humusartigen Körper, welche der Niederschlag enthält, in Lösung bleiben. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Alkohol keine braune Materie mehr zurückbehält.

Der so erhaltene Körper in Wasser gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und unter der Luftpumpe getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff	50,23
Wasserstoff	5,33
Stickstoff	2,63
Sauerstoff	40,81
Eisen, Kalk	Spuren

aus welchen Daten Vf. keine Formel abzuleiten vermochte.

Das Xylindeïn ist ein amorphes Pulver von dunkelgrüner Farbe, leicht löslich in Wasser; von Essigsäure wird die Lösung blaugrün gefärbt; die meisten anderen Säuren und selbst Kochsalz fällen es als grünes Pulver. Verdünnte Lösungen von kaustischen und kohlensauren Alkalien lösen es mit grüner Farbe, welche bei Ueberschuss von Alkali grüngelb wird, und unterscheidet es sich dadurch von der Säure von Fordos, welche in Alkalien unlöslich ist und grüngelb wird.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure in concentrirtem Zustand lösen dasselbe, zersetzen es jedoch rasch.

Mit Kalk und Magnesia bildet es einen in Wasser und Alkohol löslichen Lack.

Concentrirter Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol lösen es nicht auf; das wasserhaltige Xylindeïn wird jedoch von Chloroform leicht mit blauer Farbe gelöst, eine Reaction, welche auch die Xylochloreïnsäure zeigt.

Es wird wie Indigo, in Alkohol von 85° bei Gegenwart von Alkali und Zucker reducirt, und die Flüssigkeit, welche

Digitized by Google

zuerst braun war, geht allmählich in Grün über, wobei sich das Xylindeïn als eine gallertartige Masse niederschlägt.

Seide und Leinen werden von demselben gefärbt, und ist die Farbe bei künstlichem Licht prachtvoll blaugrün.

Nach seinem Verhalten glaubt Vf. das Xylindeïn zu den Farbstoffen des Indigo rechnen zu müssen. Was seine Entstehung in dem Holz betrifft, so bildet es sich nach mikroskopischen Untersuchungen vielleicht in einem in dem abgestorbenen Holz sich entwickelnden Pilz.

---

8) Einige Reactionen bei denen Kohlenoxychlorür entsteht,

theilt Schützenberger (Compt. rend. t. 66, p. 747) mit.

1) Wenn man in einem geschlossenen Gefäss Chlorkohlenstoff und trockenes Zinkoxyd bis gegen 200° C. erhitzt und nach Verlauf einiger Stunden das Gefäss öffnet, so entweicht eine grosse Menge Gas, in welchem sich leicht Kohlenoxychlorür nachweisen lässt, welches sich nach der Gleichung

$$CCl_4 + ZnO = CCl_2O + Cl_2Zn$$

bildet. (Der grösste Theil des Gases besteht jedoch aus Kohlensäure, da Kohlenoxychlorür auf Zinkoxyd unter Bildung von Kohlensäure einwirkt.)

2) Lässt man über zu 350° C. erhitzten Bimstein ein Gemisch von Kohlenoxyd und den Dämpfen von Chlorkohlenstoff streichen, so bildet sich eine so ansehnliche Menge Kohlenoxychlorür, dass diese Reaction vielleicht in der Praxis benutzt werden könnte.

$$2(CCl_4) + CO = COCl_2 + C_2Cl_4.$$

3) Man kann das Kohlenoxyd bei dem vorigen Versuch durch Kohlensäure ersetzen, welche ebenfalls das verlangte Product bildet.

$$CCl_4 + CO_2 = 2(COCl_2).$$

---

9) Vorkommen von phosphorsauren Salzen in der Faser, Frucht etc. der Baumwolle.

Nach Untersuchungen, welche Calvert (Compt rend. t. 66, p. 1150) veröffentlicht, enthalten verschiedene Pflanzenstoffe lösliche phosphorsaure Salze, welche mit Wasser aus

Digitized by Google

den betreffenden Pflanzen ausgezogen werden können. Vf. hat hauptsächlich Versuche mit Baumwolle angestellt, welche zu folgenden Resultaten führten.

100 Grm. gereinigte Baumwolle wurden mit Wasser so lange gewaschen, bis alle Spüren von mineralischen Substanzen entfernt waren; die Lösungen wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit ein wenig kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht und die Phosphorsäure als Uransalz bestimmt. Baumwollenproben verschiedener Länder gaben folgenden Gehalt an Phosphorsäure:

100 Grm.	Baumwolle	von	Egypten	gaben	0,055	phosphorsaure	Salze
100 „	„	„	Neu Orleans	„	0,049	„	„
100 „	„	„	Bengalen	„	0,055	„	„
100 „	„	„	Sorat	„	0,027	„	„
100 „	„	„	Carthagena	„	0,035	„	„
100 „	„	„	Carthagena	„	0,050	„	„
100 „	„	„	Cypern	„	0,050	„	„

Es zeigt sich also die Phosphorsäure als steter Bestandtheil der Baumwolle und ist auch die Quantität bei allen Proben ziemlich gleich. Die Phosphorsäure ist nach anderen Versuchen vom Vf. an Magnesia gebunden. Die Asche von mit Wasser ausgewaschener Baumwolle gab nur Spuren von Phosphorsäure.

Anders verhält es sich mit den Baumwollen-Körnern, in welchen lösliche und unlösliche Phosphate existiren.

100 Th. Körner gaben 3,520 Asche, enthaltend:

Phosphorsaure Magnesia	0,652
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,053
Phosphorsaures Alkali	0,387
Andere Salze	2,428
	3,520

Die Körner enthalten also 1,092 p.C. phosphorsaure Salze.

100 Th. der Körnerhülle gaben 0,300 phosphorsaure Salze, von denen 0,178 an Alkali gebunden und löslich, 0,122 dagegen unlöslich und hauptsächlich an Eisen gebunden sind.

Vf. hat noch andere Pflanzentheile, wie Hülsen von Weizen, grüne Bohnen, Nüsse etc. auf phosphorsaure Salze untersucht und solche in denselben aufgefunden.

Digitized by Google

10) Ueber eine neue Chrom-Essigsäure-Verbindung

berichtet Schützenberger (Compt. rend. t. 67, p. 814) Folgendes:

Beim Vermischen von 4—5 Aeq. essigsauren Chroms mit 1 Aeq. neutralen salpetersauren Salzes und Eindampfen der Lösung erhält man ein in grünen Blättchen oder Körnern krystallisirendes Salz, welches bei 110° C. getrocknet die Formel

$$\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\ 4(C_2H_3O)\\ NO_2\\ H\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O$$

besitzt.

Dasselbe ist löslich in heisser krystallisirter Essigsäure und scheidet sich daraus in schönen grünen Blättchen aus, welchen, im luftleeren Raum oder bei 100° C. getrocknet, nach der Analyse die Formel

$$\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\ 5(C_2H_3O)\\ NO_2\end{matrix}\right\}O_6 + 4H_2O$$

zukommt.

Beim Erhitzen entwickelt es gegen 200° C. Wasser und Essigsäure; über 200° C. erscheinen salpetrigsaure Dämpfe, und gleichzeitig nimmt die pulverige Masse eine braungelbe Farbe an. In diesem Augenblick ist sie noch mit brauner Farbe in Wasser löslich und lässt sich Chromsäure in der Lösung nachweisen. Endlich gegen 350° C. tritt eine heftige Reaction ein; es entweicht viel Gas und bleibt ein dünnes leichtes Pulver von lichtgrüner Farbe zurück, das keinen Stickstoff mehr enthält. Dargestellt aus ganz reinem Salz in einem Kohlensäurestrom, und erhitzt durch Quecksilberdämpfe, hat es nach der Analyse die Formel

$$\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\ 3(C_2H_3O)\\ H\end{matrix}\right\}O_5,$$

welche die eines ersten Anhydrids des dreifachessigsauren Chroms ist.

Bei Gegenwart von Wasser verbindet es sich damit und

Digitized by Google

bildet einen Teig von tiefgrüner Farbe, welcher, wenn man die Schwierigkeiten seiner Darstellung überwindet, vielleicht als Farbstoff Anwendung finden kann. Bei Zusatz von mehr Wasser löst sich der Teig mit grüner Farbe auf.

Wird das eben beschriebene Pulver bis zu 400° C. erhitzt, so verliert es noch Essigsäure und bildet wahrscheinlich ein zweites Anhydrid

$$\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\ 2(C_2H_4O)\end{matrix}\right\}O_4.$$

In Schwefeldampf erhitzt, zersetzt es sich endlich vollständig und man erhält ein Gemisch von Chromoxyd und Kohle.

---

11) Ueber eine neue Entstehung des Octylalkohols.

Veranlasst durch die Aehnlichkeit, welche das Oel von *Curcas purgans.*, einer in Afrika wachsenden Pflanze, mit dem Ricinusöl zeigt, hat R. D. Silva (Compt. rend. t. 67, p. 1262) Untersuchungen darüber angestellt, aus demselben ebenfalls den Octylalkohol zu erhalten.

Zu dem Zweck wurde das Oel mit Kali verseift und das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei 178—180° C. übergehende Theil wurde zur Analyse verwandt und hatte die Formel des Octylalkohols. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, von einem sehr angenehmen aromatischen Geruch und etwas öliger Consistenz. Unter dem Einfluss des Lichts wird er gelb; er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether lösen ihn leicht. Wird er mit Kalium in Berührung gebracht, so findet Wasserstoffentwickelung statt, und das Metall wird glänzend wie Silber, was auch Bouis beim Alkohol aus Ricinusöl beobachtet hat.

---

12) Ueber die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser.

Um richtige Schlüsse auf grosse geologische Phänomene zu machen, die von der Löslichkeit des kohlensauren Kalks abhängen, genügt es nicht, dessen Löslichkeitscoëfficient für reinen gefällten kohlensauren Kalk zu wissen, weil je nach

Digitized by Google

dem Aggregatzustande des in der Natur abgelagerten die Löslichkeit ungleich ist, wie schon Bischof (chem. und physik. Geologie) gezeigt hat.

Alf. Cossa (Ricerche di Chimica mineralog. Udine 1868) hat daher einige Versuche in dieser Richtung gemacht, die folgendes Resultat lieferten.

Von weissem zuckerkörnigen Marmor von Carrara lösten 1000 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter 753 Mm. Druck 1,181 Th. zwischen + 7,5° und 9,5°; 0,9487 Th. zwischen 20,5° und 22° bei einem Druck von 741 Mm. bis 746 Mm.; und 0,855 Th. zwischen 26—28° zwischen 737 Mm. und 742 Mm.

Von andern Gesteinen lösten 1000 Th. solchen Wassers

	Temperatur	Druck	
Kreide von Lüneburg	+ 18°	740 Mm.	0,835 Th.
Künstlich gefällten kohlensauren Kalk	+ 18°	739,7 „	0,950 „
Isländischen Doppelspath . . .	+ 18°	735,1 „	0,970 „
Kalkspath (Balma di Puzuot-Turin)	+ 12°	754,2 „	1,223 „
Kalkspath (Skalen. von Traversella)	+ 12°	754,2 „	1,212 „
Dolomit (krystallis., Traversella)	+ 11,5°	748,7 „	0,654 „
Dolomit (undurchsichtig, kleinkrystallinisch, Traversella) .	+ 11,5°	754,6 „	0,725 „
Dolomit (undurchsichtig, grosse Krystalle, Traversella) . .	+ 11°	745,7 „	1,224 „
Dolomit (durchsichtig, grosskrystallinisch, Traversella) . .	+ 11°	749,1 „	1,073 „
Olith. Kalk (Pioverno, Friaul) .	+ 15°	747 „	1,252 „
Dolomitischer Kalk (Monticello, Friaul)	+ 15,5°	739,9 „	0,573 „

Alle Proben wurden sehr fein pulverisirt in dem kohlensauren Wasser schwebend erhalten, indem die Kohlensäure sorgfältig gereinigt das Wasser auf dem Sättigungsgrad erhielt.

---

13) Ueber eine neue Platinverbindung.

Beim Ueberleiten eines Gemenges von reinem Kohlenoxydgas und trocknem Chlor über zu 400° C. erhitzten Platinschwamm zur Bildung von Kohlenoxychlorür, hat Schützen-

Digitized by Google

berger eine neue Platinverbindung erhalten, die er (Compt. rend. t. 66, p. 666) folgendermassen beschreibt.

Bei der eben angeführten Operation verdichtet sich die neue Verbindung in dem kälteren Theil der Röhre und in den angebrachten Vorlagen, als ein flockiges gelbes Pulver, und zwar nur dann in erheblicher Menge, wenn der Strom von Kohlenoxyd sehr stark ist, um die Verbindung gleich nach ihrer Bildung in die Vorlagen zu führen, da sie bei etwas höherer als ihrer Entstehungs-Temperatur wieder zersetzt wird.

Der Körper schmilzt bei 150° C. zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine gelbe krystallinische Masse bildet.

Bei 350—400° C. siedet und destillirt er, zersetzt sich jedoch grösstentheils in metallisches Platin und Chlorkohlensäure. Wasser zersetzt ihn in der Kälte unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure, es setzt sich zur selben Zeit ein schwarzes Pulver ab, und die Flüssigkeit enthält Salzsäure. Das schwarze Pulver besteht aus reinem Platin.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel

$$(CO)_3Pt_2Cl_4$$

und verspricht Vf. über die Constitution noch näher zu berichten.

---

14) Ueber Zimmtsäure-Benzyläther.

Aus dem Perubalsam erhielt bekanntlich Fremy zwei Körper, das flüssige Cinnameïn und das feste Metacinnameïn. Das erste betrachtete er als den Aether des Alkohols Peruvin $C_9H_{16}O$ mit der Zimmtsäure. Da nach Versuchen von Scharling und Kraut aus dem Cinnameïn kein Peruvin, sondern Benzylalkohol entsteht, die Analysen es jedoch nicht wahrscheinlich erscheinen lassen, dass das Cinnameïn reiner Zimmtsäure-Benzyläther sei, so hat Grimaux (Compt. rend. t. 67, p. 1049) denselben künstlich dargestellt.

Zur Darstellung wurde in einem Gefäss mit einem aufgerichteten Liebig'schen Kühler ein Gemenge von Alkohol, Benzylchlorid und zimmtsaurem Natron so lange gekocht, bis sich beim Erkalten kein zimmtsaures Salz mehr abschied. Die Einwirkung ist nach einigen Stunden beendet. Nachdem

Digitized by Google

der Alkohol abdestillirt war, wurde Wasser zugesetzt und der Niederschlag mit Kalilauge behandelt, um freie Zimmtsäure zu entfernen; darauf wurde die Masse mit Aether behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verjagt und der ölige Rückstand im Vacuum destillirt. Zunächst geht gegen 100° C. eine leichte dünne Flüssigkeit über, dann steigt die Temperatur rasch und man erhält bei 225—235° C. den Zimmtsäure-Benzyläther in Form einer dicken öligen Flüssigkeit, welche im Verlauf einiger Stunden erstarrt. Um reine Krystalle zu erhalten, löst man ihn in Alkohol unter 40° C., aus dem er in kleinen Prismen auskrystallisirt.

Bei der Darstellung des Aethers zersetzt sich immer ein Theil und zwar um so mehr, je länger das Kochen des Gemisches dauert. In zugeschmolzenen Röhren bei 150° C. erhitzt, erhält man nur sehr wenig von dem Aether.

Das bei 100° C. übergehende Liquidum besteht aus Benzylalkohol und Benzylchlorid.

Der reine Aether, $C_{16}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}O$, bildet kurze glänzende Prismen, von blendend weisser Farbe und einem angenehmen aromatischen Geruch. Er schmilzt gegen 39° C. und kann dann mehrere Stunden selbst bei 0° C. flüssig bleiben. Bei 350° C. zersetzt er sich unter Bildung von Zimmtsäure und von öligen Körpern. Er destillirt ohne Zersetzung im Vacuum bei 225—235° C. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und hinterlässt ihn letzterer beim Verdunsten in kleinen Tropfen, welche erst später erstarren. Von alkoholischem Kali wird er leicht zersetzt und zwar beginnt die Reaction schon in der Kälte.

Es ist wahrscheinlich, dass das feste Metacinnameïn Fremy's reiner Zimmtsäure-Benzyläther ist, und nicht wie Kopp und Kraut annahmen, Styrocin, da auch die Analyse Fremy's besser für ersteren Körper stimmt.

Digitized by Google

XV.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fergusonits.

Von

R. Hermann.

In dieser Abhandlung sind die Atomgewichte O = 100 etc. gebraucht.

Mit dem Namen Fergusonit bezeichnet man Mineralien, die vorzugsweise aus einer Säure der Niobmetalle und Yttererde bestehen und tetragonal krystallisiren.

Solche Mineralien hat man bisher in Grönland, beim Cap Farewell, in Schweden bei Ytterby, in Norwegen, in der Nähe von Arendal zu Hampemyr und Helle und im Riesengebirge, in der Nähe von Schreibershau gefunden.

Was die Zusammensetzung des Fergusonits anbelangt, so ist dieselbe nicht ganz gleichartig.

Forbes fand in dem Fergusonite von Hampemyr und Helle Thonerde und Wasser, die in dem grönländischen nicht enthalten sind. Deshalb hielt Forbes die norwegischen Fergusonite für eigenthümliche Mineralien und nannte sie Tyrit und Bragit.

Was den Thonerdegehalt dieser Fergusonite anbelangt, so konnte er von anderen Chemikern nicht gefunden werden. Ausserdem zeigte es sich, dass der Wassergehalt der Fergusonite sehr schwankend war und zwischen 1 p.C. und 6,44 p.C. differirte und dass dieser Wassergehalt keinen Einfluss auf ihre Form ausübt, denn Kenngott und Bondi fanden die Form der norwegischen Fergusonite ganz übereinstimmend mit der des grönländischen. Das Wasser des Fergusonits ist daher nicht chemisch gebunden, sondern accessorisch und kann man daher auf seine Gegenwart oder Abwesenheit keine besonderen Mineral-Species gründen. Deshalb halten auch die meisten Mineralogen den Tyrit und Bragit für identisch mit Fergusonit.

In Betreff der chemischen Natur des Fergusonits bleibt aber noch eine Frage von Wichtigkeit zu entscheiden übrig.

Diese Frage betrifft die Zusammensetzung der in den

Digitized by Google

verschiedenen Analysen des Fergusonits als Niobsäure bezeichneten Substanz. Mit dem Namen Niobsäure wurden nämlich bisher ganz verschiedene Stoffe bezeichnet. Die Niobsäure der Columbite ist ($\dot{T}a\dot{N}b\dot{H}$); die Niobsäure des Aeschynits ist ($\dot{N}b$, $\dot{H}$); die Niobsäure des Samarskits hat die Zusammensetzung $\dot{R}$ und besteht aus ($\dot{H}$, $\dot{T}a$, $\dot{T}i$) und einer metallischen Säure, die eigenthümliche Reactionen zeigt und deren Natur noch auszumitteln ist.

Es fragt sich also: welche Zusammensetzung hat die angebliche Niobsäure des Fergusonits?

Zur Beantwortung dieser Frage habe ich den Fergusonit von Neuem untersucht und dazu eine sehr reine Probe von Hampemyr verwandt.

Das Mineral bildete eine 360 Gran schwere krystallinische Masse, die in Granit eingewachsen war.

Spaltbar nach einer Richtung. Bruch kleinmuschlig.

Bruchflächen glänzend von metallischem Glasglanze. Bräunlichschwarz, Pulver zimmtbraun. Schwach kantendurchscheinend. Spröde und leicht zu pulvern. Härte 6. Spec. Gew. 5,31.

Im Kolben erhitzt decrepitirte das Mineral heftig und gab Wasser.

Das entwässerte Mineral war beim Erhitzen in der Zange unschmelzbar. Dabei veränderte es die Farbe und wurde gelb. Mit Borax gab das Mineral Uranreaction. Durch Glühen verlor es 3,75 p.C. Wasser.

Das *ungeglühte* Mineral wurde beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali leicht zersetzt.

Nach dem Behandeln der so erhaltenen Salzmasse mit warmem Wasser blieb die metallische Säure, in Verbindung mit Schwefelsäure, ungelöst, während die Basen gelöst wurden.

Die weitere Behandlung zerfiel in die nähere Untersuchung der Natur der metallischen Säure und in die Zerlegung der basischen Bestandtheile.

a) Untersuchung der metallischen Säure des Fergusonits.

Die ausgewaschene metallische Säure wurde mit Schwefelammonium digerirt, die abfiltrirte Lösung verdampft und

Digitized by Google

der Rückstand geglüht. Dabei blieben nur 0,06 p.C. Zinnoxyd ohne Spur von Wolframsäure.

Die mit Schwefelammonium digerirte Säure hatte sich schwärzlich gefärbt. Man behandelte sie mit schwacher Salzsäure, die etwas Schwefeleisen löste, welche Auflösung der Lösung der basischen Bestandtheile des Fergusonits zugesetzt wurde.

Die mit Salzsäure behandelte Metallsäure war dadurch noch nicht ganz entfärbt worden, was von einer geringen Beimengung von Schwefelblei herrührte.

Man glühte jetzt die Säure stark und erhielt als Rückstand 43,38 p.C. Metallsäuren.

Diese wurden jetzt in Kalium-Metallfluoride umgewandelt und näher untersucht.

Diese Fluoride enthielten *kein* Kalium-Tantalfluorid.

Man verdampfte ihre Lösung zur Trockne, um die überschüssige Flusssäure zu verjagen und löste das trockne Salz in wenig heissem Wasser.

Man erhielt dabei bloss blättrige Krystalle, die nochmals aus reinem Wasser umkrystallisirt wurden.

Bei der Analyse gaben diese Krystalle:

Wasser	6,33 p.C.	
Schwefelsaures Kali	54,00 „	mit 24,24 Kalium
Metallsäuren	44,24 „	
Metallsäuren und Fluorcalcium	113,26 „	mit 33,25 Fluor

Da nun 24,24 Kalium 11,59 Fluor brauchen, so bleiben 21,66 Fluor für das Metallfluorid.

Es verhalten sich aber 11,59 : 21,66 wie 1 : 1,87, also nahe wie 1 : 2.

Die Metallsäure des Fergusonits enthält daher auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff und nicht $1^1/_2$ At., wie bisher angenommen wurde. Sie ist daher nach dem Typus R̈ zusammengesetzt.

Das Atom-Gewicht dieser Metallsäuren findet man aus der Proportion von Kalium zu der Metallsäure, nach der Formel 24,24 : 44,24 = 488,8 : x. Und hieraus x = 892,1.

Da nun in 892,1 Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das Atom-Gewicht des Metalls 692,1 und ein

Digitized by Google

solches Atom-Gewicht entspricht einem Gemenge von 2 At. Niobium und 1 At. Ilmenium, denn: $Nb_{2/3} + Il_{1/3} = 694{,}7$.

Das blättrige Fluorid war daher nach der Formel $KFl + (Nb_{2/3}Il_{1/3})Fl_2 + \dot{H}$ zusammengesetzt, denn diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
K .	488,8	24,47	24,24
$(Nb_{2/3}Il_{1/3})$	694,7	34,78	34,32
3Fl	701,4	35,12	35,11 *)
1$\dot{H}$	112,5	5,63	6,33
	1997,4	100,00	100,00

Die Analyse des Fluorids hatte also ergeben, dass die metallische Säure des Fergusonits von Hampemyr aus 2 At. niobiger Niobsäure und 1 At. ilmeniger Ilmensäure bestand. Damit stimmen auch die Reactionen der aus dem Fluoride abgeschiedenen Säure überein.

Dieselbe verhielt sich nämlich wie folgt:

Mit Phosphorsalz gab die Säure in der innern Flamme ein kastanienbraunes Glas, das bei starker Sättigung und gutem Blasen blaugrün wurde, so lange die Perle noch heiss war. Bei der Abkühlung wurde aber das Glas wieder braun.

Bei der Zinnprobe erhielt man eine intensiv blaue Lösung, die ihre Farbe nur langsam veränderte und zuerst grün und nach längerem Stehen an der Luft bräunlich wurde. Eine orange Färbung, wie sie mit der Säure des Samarskits bei der Zinnprobe nach längerem Stehen der Lösung eintrat, wurde nicht bemerkt.

Alle diese Reactionen entsprechen genau denen eines Gemenges von viel niobiger Niobsäure und wenig ilmeniger Ilmensäure.

b) Untersuchung der basischen Bestandtheile des Fergusonits.

In Betreff der basischen Bestandtheile des Fergusonits wäre zuerst zu bemerken, dass die von mir untersuchte Probe weder Thonerde noch Kali enthielt.

Ausser den bereits von anderen Chemikern aufgefundenen Bestandtheilen wurde noch das Vorkommen von Thorerde und von geringen Mengen von Titansäure bemerkt,

*) Aus der Differenz 35,11, direct aus Fluorcalcium 33,25.

Digitized by Google

wodurch die Analyse der basischen Bestandtheile des Fergusonits noch complicirter wurde.

Man verfuhr dabei wie folgt.

Die saure schwefelsaure Lösung der Basen wurde durch überschüssiges Ammoniak gefällt.

In der filtrirten Flüssigkeit war jetzt nur noch eine geringe Menge von Kalk enthalten, der durch kleesaures Ammoniak gefällt wurde. Seine Menge betrug 1,90 p.C.

Der Ammoniakniederschlag wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand in der 60fachen Menge, vom Gewicht der Oxyde, Wasser aufgenommen.

Man erhielt dabei eine trübe Lösung, die, ohne filtrirt zu werden, mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron versetzt und zum Kochen gebracht wurde.

Es entstand dabei ein reichlicher Niederschlag, der, ausser Schwefel, den ganzen Gehalt des Fergusonits an Titansäure und Zirkonerde, den grössten Theil der Thorerde und eine geringe Menge von Uranoxyd enthielt.

In der Lösung waren geblieben: die ganze Menge der Yttererde, der Ceroxyde, des Eisenoxyduls, der grösste Theil des Uranoxyds, $^1/_{1200}$ des Gewichts der salzsauren Lösung des Ammoniakniederschlags, Thorerde und Spuren von Manganoxydul, die auf bekannte Weise geschieden wurden.

Wir haben es jetzt nur noch mit dem durch das unterschwefligsaure Natron bewirkten Niederschlag zu thun. Derselbe wurde geglüht und die Oxyde mit saurem schwefelsauren Kali zum glühenden Fluss gebracht. Nach Zusatz von warmem Wasser gab die Schmelze eine klare Lösung, die durch Ammoniak gefällt wurde.

Dieser Niederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die stark mit Wasser verdünnte Lösung nach und nach mit einer Auflösung der 4fachen Menge vom Gewichte der geglühten Oxyde krystallisirtem kleesauren Ammoniak versetzt.

Dabei entstand anfänglich ein starker Niederschlag, der sich aber nach Zusatz der ganzen Menge des kleesauren Ammoniaks wieder theilweise löste.

Digitized by Google

Dieser Niederschlag bestand aus kleesaurer Thorerde. Die Quantität derselben betrug im geglühten Zustande 1,95 p.C. Ausserdem waren beim Fällen durch unterschwefligsaures Natron noch 1,49 p.C. Thorerde in Lösung geblieben. Im Ganzen hatte also der Fergusonit 3,44 p.C. Thorerde enthalten.

Die von der kleesauren Thorerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak gegossen.

Dabei blieb die Flüssigkeit anfänglich ganz klar. Nach 24 Stunden hatte sich aber, bei häufigem Umrühren, eine geringe Menge Titansäure-Hydrat abgesetzt, das nach dem Glühen 0,67 p.C. Titansäure hinterliess.

Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht, das Kochen aber unterbrochen, bevor sich alles kohlensaure Ammoniak verflüchtigt hatte. Dabei hatte sich Zirkonerde-Hydrat abgeschieden, welches nach dem Glühen 4,02 p.C. Zirkonerde hinterliess.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit hatte eine gelbliche Farbe. Sie wurde stark eingedampft und zuletzt mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Ammoniak gab jetzt einen geringen Niederschlag von Uranoxyd, das nach dem Glühen 0,50 p.C. Uranoxydul hinterliess. Als Resultat dieser Analyse des Fergusonits von Hampemyr wurden also erhalten:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,06	0,01			
Niobige Niobsäure	29,56	6,47	9,97	2	2
Ilmenige Ilmensäure	13,82	3,23			
Titansäure	0,67	0,26			
Zirkonerde	4,02	1,05			
Thorerde	3,44	0,40			
Ceroxyde	0,77	0,11			
Yttererde	37,15	7,39	10,19	2,03	2
Uranoxydul	3,43	0,39			
Eisenoxydul	1,43	0,31			
Kalk	1,90	0,54			
Manganoxydul, Bleioxyd	Spuren				
Wasser	3,75				
	100,00				

Digitized by Google

Die Zusammensetzung des Fergusonits entspricht mithin der Formel $\dot{R}_2\ddot{R}$, wozu noch verschiedene Mengen accessorisches Wasser treten, dessen Quantität, in Procenten ausgedrückt, den Formeln angehängt werden kann. Der Fergusonit von Hampemyr würde demnach die Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + 3{,}75$ p.C. $\dot{H}$ erhalten.

Die bisher von anderen Chemikern bei der Analyse der Fergusonite verschiedener Fundörter erhaltenen Resultate sind nachstehend zusammengestellt worden. Dabei wurde bei der Berechnung des Sauerstoffgehalts der metallischen Säuren, die von mir gefundene Proportion zu Grunde gelegt, wonach 892,1 Th. Metallsäure 200 Th. Sauerstoff enthielten.

Auch wird man bemerken, dass nachstehende Analysen alle mehr Cerbasen angeben, als ich gefunden habe. Dies hat seinen Grund darin, dass diesen angeblichen Cerbasen fast die ganze Menge der im Fergusonite enthaltenen Thorerde beigemengt war. Die Quantität dieser Bestandtheile ist aber zu gering und ihre Atom-Gewichte sind zu wenig verschieden, um einen bemerkbaren Einfluss auf die Sauerstoff-Proportion ausüben zu können; daher ist auch diese Proportion in allen Fergusoniten sehr nahe gleich 2 : 2 und entspricht der Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + n\dot{H}$.

1) Fergusonit von Grönland.

Hemiëdrisch tetragonal. Comb. $P \cdot \frac{\infty P^3/_2}{2} \cdot \frac{^3P^3/_2}{2} \cdot OP$. P 128° 28′; $P : P$ 100° 54′; $OP : P$ 115° 46′; $\frac{^3P^3/_2}{2} : \frac{\infty P^3/_2}{2}$ 169° 17′ (Miller). Spaltbar nach P undeutlich. Bruch unvollkommen muschlig. Spröde. Pechschwarz. Strich hellbraun. Halbmetallischer Glanz. Nur in feinen Splittern durchscheinend. Härte 5,5—6. Spec. Gew. 5,6—5,9. Zusammensetzung:

	Hartwall	Sauerstoff		Weber	Sauerstoff	
Zinnsäure	1,00	0,21	10,91 = 2,17	0,35	0,07	11,02 = 2,14
Metallsäure	47,75	10,70		48,84	10,95	
Zirkonerde	3,02	0,79		6,93	1,82	
Yttererde	41,91	8,34		38,61	7,68	
Ceroxyde	4,68	0,70	10,01 = 2,0	3,05	0,45	10,28 = 0,2
Uranoxydul	0,95	0,11		0,35	0,04	
Eisenoxydul	0,31	0,07		1,33	0,02	
	99,62			99,46		

Digitized by Google

Nach Hartwall betrug also die Sauerstoff-Proportion 10,01:10,91 oder 2:2,17; nach Weber dagegen 10,28:11,02 oder 2:2,14. Die Formel des Fergusonits ist daher $\dot{R}_2\ddot{R}$.

2) Fergusonite von Arendal (Tyrit, Bragit).

a) Thonerdehaltiger Fergusonit (Tyrit).

Die Fergusonite von Arendal wurden von Forbes und Dahll entdeckt. Sie finden sich theils krystallisirt, theils derb, in körnigen Massen. Krystallform nach Kenngott und Bondi wie bei Fergusonit von Grönland. Pechschwarz. Metallischer Glasglanz. Kanten durchscheinend. Bruch unvollkommen muschlig. Sehr pröde. Härte 6,5. Spec. Gew. 5,30—5,56.

Zusammensetzung nach Forbes:

	Tyrit von Hampemyr			Tyrit von Helle		
Metallsäure	44,90	10,06	10,06 = 2,16	44,48	9,97	9,97 = 2,10
Thonerde	5,66	2,64		3,55	1,65	
Zirkonerde	—	—		2,78	0,73	
Yttererde	29,72	5,91		27,83	5,54	
Ceroxyde	5,35	0,79	9,29 = 2,0	6,10	0,90	9,46 = 2,0
Uranoxydul	3,03	0,35		5,99	0,70	
Eisenoxydul	6,20	1,37		2,11	0,47	
Kalk	0,81	0,23		1,68	0,47	
Wasser	4,52			4,66		
	100,19			100,18		

Da die Sauerstoff-Proportion vorstehender Fergusonite nur unter der Voraussetzung mit der der thonerdefreien Fergusonite übereinstimmt, dass 1 At. Thonerde 3 At. Ṙ polymer isomorph vertritt, so erhalten sie die Formel:

$$(\dot{R}\ddot{A}l)_2\ddot{R} + 4{,}5 \text{ p.C. } \dot{H}.$$

b) Kalihaltiger Fergusonit.

Ein solcher Fergusonit, den Potyka unter der Bezeichnung Tyrit von Arendal erhielt und der auch die äussere Beschaffenheit desselben hatte, besass folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		Sauerstoff	
Wolframsäure	1,35	—	
Zinnsäure	0,09	0,02	9,77 = 2,08
Metallsäuren	43,49	9,75	
Zirkonerde	0,80	0,21	
Yttererde	31,90	6,35	
Ceroxyde	3,68	0,54	
Uranoxydul	4,12	0,48	9,59 = 2,0
Eisenoxydul	1,12	0,25	
Kalk	1,95	0,55	
Kali	7,23	1,19	
Bleioxyd	0,41	0,02	
Wasser	3,71	—	
	100,20		

Die Zusammensetzung dieses kalihaltigen Fergusonits entspricht also der Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + 3{,}71$ p.C. $\dot{H}$.

c) Bragit.

Derselbe stammt ebenfalls aus der Gegend von Arendal und unterscheidet sich vom Fergusonite durch lichtere Farbe und geringere Härte, was seinen Grund in anfangender Verwitterung haben dürfte. Das Mineral war derb. Graubraun. Bruch uneben und kleinsplittrig. Härte 4,5. Spec. Gew. 5,40. Nach der Analyse von Michaelson bestand der Bragit aus:

		Sauerstoff	
Metallsäure	48,10	10,78	10,78 = 2,22
Zirkonerde	1,45	0,38	
Yttererde	32,71	6,50	
Ceroxyde	7,43	1,10	
Uranoxydul	4,45	0,52	
Eisenoxydul	1,37	0,30	9,686 = 2,0
Manganoxydul	0,11	0,02	
Kalk	1,82	0,51	
Talkerde	0,89	0,35	
Bleioxyd	0,09	0,006	
Wasser	1,03	—	
	99,45		

Die Formel dieses Fergusonits wäre also $\dot{R}_2\ddot{R} + 1{,}03$ p.C. $\dot{H}$.

3) Fergusonit von Ytterby.

Dieses von A. v. Nordenskjöld entdeckte und als Fergusonit erkannte Mineral findet sich in der Nähe von Ytterby,

Digitized by Google

eingewachsen in Quarz und Feldspath und begleitet von Yttrotantal und Xenotim.

Der Fergusonit von Ytterby ist stets krystallisirt, doch sind die Krystalle unvollkommen ausgebildet, weshalb die Winkel bedeutend differiren.

Krystallform hemiëdrisch tetragonal. Comb. $OP.P.\frac{3P_{3/2}}{2}.\frac{\infty P_{3/2}}{2}$. $P:P$ 102° 30′ — 106°. $OP:P$ 120° 6′ — 120° 12′. Farbe dunkelbraun. Schwach kantendurchscheinend. Glas- bis Fettglanz. Bruch körnig bis flachmuschlig. H. 4,5—5. Spec. Gew. 4,89.

Zusammensetzung nach v. Nordenskjöld:

		Sauerstoff	
Wolframsäure	2,85	—	
Tantalsäure	5,00 *)	0,94	10,14 = 2,23
Metallsäure	41,03	9,20	
Yttererde	39,80	7,90	9,07 = 2,0
Uranoxydul	1,12	0,13	
Eisenoxydul	0,70	0,15	
Kalk	3,15	0,89	
Wasser	6,44	—	
	100,39		

Die Zusammensetzung des Fergusonits von Ytterby ist also: $\dot{R}_2\ddot{R} + 6{,}44$ p.C. $\dot{H}$; doch stimmt die Analyse schlecht mit der allgemeinen Fergusonit-Formel. Wahrscheinlich ist die Zirkonerde übersehen worden, durch deren grösseren Sauerstoffgehalt die Quantität des Sauerstoffs der Basen erhöht werden würde.

4) Fergusonit von Schreibershau.

Dieser Fergusonit wurde von Websky aufgefunden. Er bildete dünne, bis 3 Linien lange, sehr spitze und etwas bauchige tetragonale Pyramiden. Gewöhnlich eingewachsen in Quarz. Eine Analyse des Minerals ist noch nicht vorhanden.

*) Die Tantalsäure wurde später von Blomstrand gefunden.

Digitized by Google

XVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Samarskits, sowie Bemerkungen über die chemische Constitution der Verbindungen der Niobmetalle.

Von

R. Hermann.

O = 100.

1) Ueber die Zusammensetzung des Samarskits.

Obgleich wir bereits eine grosse Anzahl von Analysen des Samarskits besitzen, so ist seine chemische Constitution doch noch nicht ganz sicher bekannt. Diese Unsicherheit wird besonders dadurch herbeigeführt, dass wir zu jener Zeit, als diese Analysen angestellt wurden, noch kein Verfahren kannten, um den Oxydationsgrad der in diesem Minerale enthaltenen metallischen Säuren zu bestimmen und um geringe Mengen von Tantalsäure von den Säuren des Niobiums und Ilmeniums zu trennen.

Diese Umstände machten eine erneuerte Untersuchung des Samarskits nothwendig.

Ehe ich aber zu der Beschreibung meiner neuen Versuche über die Zusammensetzung des Samarskits übergehe, müssen wir einen Blick auf die bisher erhaltenen Resultate der Analysen dieses Minerals werfen, um diejenigen Punkte hervorzuheben, in denen diese Analysen von einander abweichen. Dabei werde ich, bei der Zusammensetzung dieser Analysen, dieselben nach ihrem Gehalte an Uranoxydul ordnen und die mit dem grössten Gehalte dieses Oxyds voranstellen.

Vergleichen wir nun diese Analysen, so bemerken wir grosse Schwankungen in der Mischung dieser Mineralien. Wir sehen namentlich den Gehalt des Uranoxyduls von 19,22 p.C. auf 1,87 p.C. herabsinken, dagegen den Gehalt der Yttererde von 4,91 p.C. bis auf 19,74 p.C. steigen. Dabei schwankt das spec. Gew. dieser Mineralien zwischen den Zahlen 5,74 und 5,39. Ich war daher vollkommen berechtigt, das Mineral, welches nur 1,87 p.C. Uranoxydul enthielt und ein spec. Gew. von 5,39 hatte als verschieden von dem, welches

Digitized by Google

	Samarskit					Yttroilmenit		
	Chandler	Perez	Hermann	Finkner	Stephens	Hermann	Hermann	Hermann
Zinnoxyd	0,26	—	—	0,05	0,63	—	—	—
Wolframsäure	0,48	—	—	1,36	—	—	—	—
Metallsäuren der Tantalgruppe	55,10	55,91	56,36	47,47	50,17	61,33	55,09	57,81
Titansäure	—	—	—	—	—	1,50	3,00	5,00
Zirkonerde	—	—	—	4,35	4,25	—	—	—
Thorerde	—	—	13,29	6,05	5,55	19,74	2,83	18,30
Yttererde	4,91	8,36		12,61	15,90		21,03	
(Ce, La, Di)	—	—	2,85	3,31	—	—	2,48	2,27
Uranoxydul	19,22	16,77	16,63	10,95 *)	10,46 **)	5,64	3,01	1,87
Eisenoxydul	15,05	15,94	8,87	11,08	10,55	8,06	11,07	13,61
Manganoxydul	—	0,75	1,20	0,96	1,61	1,00	0,26	0,33
Magnesia	0,44		0,50	0,14	0,04	—	—	—
Kalk	0,26		—	0,73	0,64	2,08	0,80	0,50
Kupferoxyd	—	—	—	0,25	—	—	—	—
Glühverlust	—	—	0,33	0,45	0.40	1,66	—	—
	96,85	99,61	100,03	99,76	100,20	101,01	99,57	100,59

19,22 p.C. Uranoxydul enthielt und dessen spec. Gew. 5,74 betrug, zu betrachten. Ersteres Mineral nannte ich daher Yttroilmenit. Aber fortgesetzte Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Mineralien ganz unmerklich ineinander übergehen und dass ihre Verschiedenheiten auf isomorpher Vertretung ihrer Bestandtheile beruhen. Samarskit und Yttroilmenit können daher allerdings nicht als verschiedene Species, sondern nur als verschiedene Varietäten einer und derselben Mineralgruppe, des Samarskits, betrachtet werden.

Ausserdem muss ich noch auf einige Verschiedenheiten obiger Analysen aufmerksam machen, die einer wiederholten Prüfung bedurften.

Chandler und Finkner fanden im Samarskit Wolframsäure, die in den Analysen von Perez und Stephens nicht angegeben ist und die auch ich bisher nicht finden konnte.

Dasselbe bezieht sich auch auf die Ceritoxyde. In 3 Proben

*) Als Oxydul berechnet.

**) Als Oxydul berechnet.

Digitized by Google

fand ich Ceritoxyde, in der vierten nicht. Perez, Chandler und Stephens fanden dieselben nicht, während Finkner 3,31 p.C. angiebt.

Thorerde ist in den älteren Analysen nicht angegeben, weil wir kein Verfahren kannten, dieselbe von der Yttererde und den Ceritoxyden zu trennen. Bei meiner ersten Analyse eines Minerals der Samarskit-Gruppe, des Yttroilmenits, fand ich aber bereits deutliche Anzeigen von Thorerde als Beimengung der Yttererde, denn ich habe angegeben, dass die aus dem Yttroilmenite abgeschiedene Yttererde ein höheres Atom-Gewicht hatte, als Yttererde, nämlich 564,1, während aus Gadolinit abgeschiedene Yttererde ein Atom-Gewicht von 502,5 besitzt.

Auch war ihr spec. Gew. höher als das der Yttererde, nämlich 5,0 statt 4,84. Diese Verschiedenheit rührte offenbar von einer Beimengung von Thorerde her, die sich aber nicht, wie ich mich auch neuerdings wieder überzeugt habe, von der Yttererde durch schwefelsaures Kali trennen liess. Denn obgleich die Thorerde mit schwefelsaurem Kali ein schwerlösliches Doppelsalz bildet, während die Yttererde damit ein leichtlösliches erzeugt, so kann die Thorerde doch nicht durch dieses Mittel von der Yttererde geschieden werden. Nur wenn gleichzeitig in der Lösung Ceritbasen enthalten sind, erhält man mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, welches auch Thorerde enthält, aber trotzdem wird auch in diesem Falle die Thorerde nicht vollständig von der Yttererde abgeschieden. Erst als man gefunden hatte, dass die unterschwefligsaure Thorerde sehr schwer löslich sei, liess sich dieselbe von der Yttererde und den Ceritbasen leicht trennen und unter Berücksichtigung des von mir bereits früher näher angegebenen Verfahrens, quantitativ bestimmen.

Ein sehr auffallender Unterschied in den Analysen von Finkner und Stephens von den aller anderen Chemiker, die sich mit Untersuchungen des Samarskits beschäftigt haben, besteht in ihrer Angabe eines Gehalts dieses Minerals an Zirkonerde. Ich würde dies einer zufälligen Beimengung zuschreiben, die von Zirkonen herrühren könnte, welche den Samarskit häufig begleiten, wenn diese Angabe nicht mit

Digitized by Google

einer viel geringeren Menge von Metallsäuren zusammenträfe, als alle anderen Chemiker in dem Samarskite gefunden haben. Dieses deutet darauf hin, dass die für Zirkonerde gehaltene Substanz nicht zu den Basen, sondern zu den Säuren gehört. Da ich in den meisten der von mir untersuchten Samarskite Titansäure gefunden habe, die Finkner und Stephens nicht angeben, so vermuthe ich, dass die angebliche Zirkonerde aus unreiner Titansäure bestand, da solche in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Zirkonerde hat und nicht selten dafür gehalten wird. Uebrigens habe ich auch diesen Gegenstand einer erneuerten Prüfung unterworfen.

Wir haben also folgende Fragen zu beantworten:

1) Enthält der Samarskit Wolframsäure?

2) Ist der Gehalt des Samarskits an Ceritbasen constant?

3) Enthält der Samarskit Titansäure oder Zirkonerde?

4) Kommt im Samarskite auch Tantalsäure vor?

5) Sind die im Samarskite enthaltenen metallischen Säuren der Tantalgruppe nach dem Typus $\ddot{R}$, $\dot{R}$ oder $\ddot{\dot{R}}$ zusammengesetzt und woraus bestehen sie?

Um diese Fragen mit möglichster Schärfe beantworten zu können, wurde eine grössere Menge von Samarskit in Arbeit genommen und durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen.

Ad. 1.

Die Sulfate der Metallsäuren aus 100 Th. Samarskit, wie man sie durch Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsauren Kali und langanhaltendem Auswaschen erhielt, wurden mit gelbem Schwefelammonium digerirt. Die filtrirte Lösung wurde verdunstet und der Rückstand geglüht. Dabei blieben 0,82 p.C. eines grauen Oxyds. Dasselbe wurde mit Salmiak vermischt und das Gemenge in einem bedeckten Platintiegel erhitzt. Dabei verflüchtigten sich 0,35 p.C. Zinnoxyd als Zinnchlorid. Zurückblieben 0,47 p.C. eines Oxyds, welches Wolframsäure sein konnte. Dasselbe verhielt sich aber ganz anders. Es hatte eine graue Farbe. Aetzammoniak löste keine Spur davon auf. Mit Phosphorsalz gab dasselbe in der inneren Flamme ein braunes Glas. Mit Soda auf Kohle erhitzt, löste sich dieses Oxyd leicht auf und ging mit der Soda

Digitized by Google

in die Kohle. Nach starkem Erhitzen wurde die Kohle abgeschlämmt. Dabei blieb aber nichts Metallisches zurück. Diese Reactionen beweisen klar, dass in jenen 0,47 p.C. Oxyd keine Spur von Wolframsäure enthalten war. Das Oxyd bestand aus Säuren der Niob-Gruppe. Der Umstand, dass diese Säuren von dem Schwefelammonium gelöst waren, beruht darauf, dass die Hydrate dieser Säuren, im Moment ihrer Bildung, ähnlich dem Hydrate der Kieselsäure, nicht unbeträchtlich in wässerigen Flüssigkeiten löslich sind und daraus nicht durch Ammoniak gefällt werden können. Erst durch Eindampfen dieser Lösungen bis zur Trockne werden sie ganz unlöslich.

Ad. 2.

In vorstehend angegebenen Analysen des Samarskits wurden bei vieren derselben Ceritbasen gefunden, bei vier anderen aber nicht. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass diese Bestandtheile nicht constant sind. Die Ceritbasen fehlten auch in dem neuerdings von mir untersuchten Samarskit gänzlich.

Ad. 3.

Eine für die Beurtheilung der chemischen Constitution des Samarskits wichtige Frage ist die in Betreff seines Gehalts von Titansäure. Ausser mir hat kein anderer Chemiker Titansäure im Samarskit gefunden und doch ist dieser Bestandtheil sehr constant. Die Titansäure kann aber leicht übersehen werden, da ihre Quantität nur gering ist und einestheils nach dem Schmelzen des Samarskits mit saurem schwefelsauren Kali bei den in Wasser unlöslichen schwefelsauren Metallsäuren zurückbleibt, anderentheils aber zusammen mit der Yttererde und dem Eisenoxyde abgeschieden wird und übersehen werden kann, wenn man diese Niederschläge nicht speciell auf einen Gehalt an Titansäure prüft.

Bei diesen Nachsuchungen nach Titansäure wurde auch noch ganz besonders auf einen möglichen Gehalt derselben an Zirkonerde Rücksicht genommen, da sich beide Substanzen in ihrem chemischen Verhalten so ähnlich sind, dass sie gewöhnlich zusammen gefällt werden.

100 Th. Samarskit wurden mit saurem schwefelsauren

Digitized by Google

Kali zum klaren Fluss gebracht und die Schmelze mit warmem Wasser behandelt.

Die ungelöst gebliebenen schwefelsauren Metallsäuren wurden mit Schwefelammonium digerirt und ausgewaschen. Da sich dabei die Metallsäuren von beigemengtem Schwefeleisen schwarz gefärbt hatten, so wurden sie mit sehr schwacher Salzsäure behandelt und diese salzsaure Lösung mit der zuvor erhaltenen schwefelsauren Lösung der Basen vereinigt. Die vereinigten Lösungen wurden jetzt durch überschüssiges Ammoniak gefällt, filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit gab jetzt mit kleesaurem Ammoniak keine Spur eines Niederschlags. Phosphorsaures Ammoniak dagegen fällte eine höchst geringe Menge phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Der Ammoniakniederschlag wurde noch feucht vom Filter genommen und in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei ein Ueberschuss von Säure möglichst vermieden wurde.

Die stark verdünnte Lösung wurde durch überschüssiges kleesaures Ammoniak gefällt. Dadurch wurden kleesaure Yttererde und kleesaure Thorerde gefällt, die aber noch stark durch Eisenoxyd und Uranoxyd verunreinigt waren.

Der Niederschlag wurde daher ausgeglüht, in Salzsäure gelöst, wieder durch kleesaures Ammoniak gefällt und diese Operation mehrmals wiederholt, so lange sich noch auf diese Weise Eisenoxyd und Uranoxyd abschieden.

Nachdem dies erreicht war, wurde das Gemenge von Yttererde und Thorerde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt. Dabei entstand aber nur ein geringer Niederschlag. Derselbe war ganz unlöslich in Wasser und enthielt daher keine Doppelsalze von Ceritbasen oder Thorerde. Er wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali gelöst und durch Ammoniak gefällt. Man erhielt dabei 1,71 p.C. eines Niederschlags, der sich wie Titansäure verhielt.

Die Lösung der Yttererde und Thorerde wurde mit unterschwefligsaurem Natron gekocht. Dabei schied sich unterschwefligsaure Thorerde ab, deren Quantität unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit in 1200 Th. Wasser 4,47 p.C. betrug.

Digitized by Google

Die von der Thorerde und Ytererde befreite Lösung der basischen Bestandtheile des Samarskits wurde jetzt in eine Lösung von überschüssigem kohlensauren Ammoniak gegossen. Dabei wurde titanhaltiges Eisenoxyd gefällt, während das Uranoxyd gelöst blieb.

Letzteres wurde durch Kochen der Lösung gefällt und nochmals mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei wieder etwas Eisenoxyd ungelöst blieb.

Das Eisenoxyd wurde wegen seines Gehalts an Kleesäure ausgeglüht, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit unterschwefligsaurem Natron gekocht.

Dabei fiel ein Niederschlag, der sich wie titansaures Uranoxydul verhielt. Dieser geglühte Niederschlag betrug 2,21 p.C. vom Gewichte des Samarskits.

Er bildete ein braunes Oxyd. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali entstand eine dunkelgelbe Schmelze, die sich klar und mit gelber Farbe in warmem Wasser löste. Man fällte diese Lösung mit Ammoniak, löste den Niederschlag noch nass in möglichst wenig Salzsäure und versetzte diese Lösung mit dem vierfachen Gewicht des Oxyds krystallisirtem kleesauren Ammoniak. Dabei blieb die Flüssigkeit ganz klar. Man goss sie jetzt in eine Lösung von überschüssigem kohlensauren Ammoniak. Dabei trübte sich die Flüssigkeit sehr langsam. Nach 24 Stunden hatten sich 1,07 p.C. Titansäure abgesetzt.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde gekocht. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab, deren Menge 1,14 p.C. betrug. Dieses Oxyd löste sich leicht in Salzsäure. Beim Verdunsten blieb ein gelber Syrup, der nicht krystallisirte, dessen Lösung beim Kochen mit schwefelsaurem Kali nicht gefällt wurde und der mit Kaliumeisencyanür einen dunkelbraunen Niederschlag gab. Dieses gelbe Oxyd bestand mithin aus Uranoxyd und enthielt keine Spur Zirkonerde.

Auch das wie oben angegebene aus dem Samarskit abgeschiedene Uranoxyd enthielt keine Zirkonerde.

Seine salzsaure Lösung gab beim Sättigen mit schwefelsaurem Kali zwar eine Spur eines Niederschlags, der vielleicht basisch schwefelsaure Zirkonerde sein konnte; seine

Menge war aber so unbedeutend, dass sie nicht bestimmt und untersucht werden konnte.

Ad. 4 und 5.

Die durch Schmelzen des Samarskits mit saurem schwefelsauren Kali und Auswaschen abgeschiedenen und hierauf zuerst mit Schwefelammonium und dann mit schwacher Salzsäure behandelten Metallsäuren wurden mit Kalihydrat geschmolzen.

Beim Lösen der Schmelze in Wasser erhielt man eine trübe Flüssigkeit, aus der sich eine geringe Menge saures titansaures Kali absetzte. Dasselbe wurde in Hydrat umgewandelt. Nach dem Glühen blieben 2,16 p.C., vom Gewichte des Samarskits, Titansäure.

Die klare alkalische Lösung wurde durch überschüssige Salzsäure und Ammoniak gefällt, der Niederschlag noch nass vom Filter genommen, in Flusssäure gelöst, mit etwas überschüssigem Fluorkalium versetzt und die Lösung auf 1 Th. der Metallsäuren mit 50 Th. heissem Wasser verdünnt. Dabei schied sich etwas Kalium-Siliciumfluorid als schleimiger Niederschlag ab, der abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde hierauf so lange bei gelinder Wärme verdunstet, als sich dabei noch Kalium-Tantalfluorid abscheiden liess, welches sich an der prismatischen Form seiner kleinen Krystalle und seiner Schwerlöslichkeit erkennen lässt. Diese wurden durch Schwefelsäure zerlegt, wobei man aus 100 Th. Samarskit 3,40 Th. stark geglühte Tantalsäure erhielt.

Die von dem Kalium-Tantalfluorid abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, um die überschüssige Flusssäure zu entfernen, worauf die trockenen Fluoride in 15 Th. heissem Wasser gelöst und der Krystallisation unterworfen wurden.

Man sammelte die zuerst erhaltenen Krystalle besonders, um sie auf einen möglichen Gehalt von Titan zu prüfen, da das Kalium-Titanfluorid viel schwerer löslich ist, als die anderen Fluoride. Man bezeichnete dieses Salz mit No. 1.

Hierauf verdampfte man die Lösung so lange als sich noch reine Krystalle erhalten liessen. Diese Krystalle bezeichnete man mit No. 2.

Digitized by Google

Die Mutterlauge endlich, welche viel Fluorammonium enthielt, wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und das saure schwefelsaure Salz bis zum Glühen erhitzt. Nach der Behandlung dieser Salzmasse mit Wasser blieb eine Metallsäure, die man mit No. 3 bezeichnete.

Die so erhaltenen verschiedenen Verbindungen wurden jetzt näher untersucht.

a) Salz No. 1.

Dieses Salz enthielt 11,30 p.C. des Samarskits Metallsäure. Dieselbe enthielt keine Titansäure; denn nach dem Schmelzen mit viel saurem schwefelsauren Kali fand sich nach dem Behandeln des Salzes mit Wasser in der filtrirten Lösung keine Titansäure.

Das Fluorid bildete zarte perlmutterglänzende Blätter von der bekannten Form des blättrigen Kalium-Niobfluorürs, Kalium-Ilmenfluorids und Kalium-Titanfluorids.

Bei der Analyse wurden aus 100 Th. erhalten:

Wasser	6,20
Metallsäure	43,63
Schwefelsaures Kali .	54,80

Da in diesen blättrigen Fluoriden stets 1 At. Kalium auf 1 At. Metall enthalten sind, so beträgt das Atom-Gewicht der Metallsäure, nach dem schwefelsauren Kali berechnet, 866,8. Da ausserdem sogleich nachgewiesen werden wird, dass in den Metallsäuren des Samarskits 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das At.-Gew. des in diesem Fluoride enthaltenen Metalls 666,8. Dieses At.-Gew. kommt dem des Ilmeniums, welches 654,7 beträgt, sehr nahe. Ausserdem verhielt sich auch die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure vor dem Löthrohre wie die aus Aeschynit abgeschiedene ilmenige Ilmensäure, denn sie gab mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein nelkenbraunes Glas, welches seine Farbe auch nach längerem Erhitzen in der inneren Flamme nicht veränderte.

b) Salz No. 2.

In diesem Salze waren 26,61 p.C. des Samarskits, Metallsäure enthalten. Es hatte die blättrige Form des vorstehend unter No. 1 beschriebenen Salzes.

Digitized by Google

Bei der Analyse wurden aus 100 Th. erhalten:

Wasser	5,47	
Metallsäure	45,25	
Schwefelsaures Kali .	53,93	= 24,21 Kalium
Fluor	35,06	

Da 24,21 Kalium 11,58 Fluor brauchen, so bleiben 35,06 — 11,58 = 23,48 Fluor für das Metallfluorid. Es verhält sich daher das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor des Metallfluorids wie 11,58 : 23,48 oder wie 1 : 2,02, mithin fast genau wie 1 : 2. Das in diesem Salze enthaltene Metallfluorid ist daher nach dem Typus RFl_2 zusammengesetzt.

Ferner erhält man aus dem Gewichte des schwefelsauren Kalis und der Metallsäure das At.-Gew. der letzteren zu 913,6; denn 53,98 : 45,25 = 1088 : 913,6.

Da nun in diesen Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das At.-Gew. des Metalls 713,6. In obigen 45,25 Th. Metallsäure sind daher 35,35 Th. Metall enthalten:

Das Kalium-Metallfluorid bestand daher aus:

Metall	35,35
Kalium	24,21
Fluor	35,06
Wasser	5,47
	100,09

Die Berechnung nach der Formel $\dot{K}Fl + RFl_2 + \dot{H}$ erfordert

		Ber.	Gef.
1 Metall	713,6	35,39	35,35
1 Kalium	488,8	24,24	24,21
3 Fluor	701,4	34,80	35,06
1 Wasser	112,5	5,57	5,47
	2016,3	100,00	100,09

Das At.-Gew. des in dem Salze No. 2 enthaltenen Metalls betrug also 713,6. Diese Zahl entspricht genau dem At.-Gew. des Niobiums, welches ebenfalls 713,6 beträgt. Aber die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure verhielt sich bei mehreren Reactionen ganz anders als die aus dem Columbite von Haddam abgeschiedene reine niobige Säure ($\ddot{N}b$). Sollte dies wohl daher kommen, dass sich niobige Säure ($\ddot{N}b$) und niobige Niobsäure ($\dot{N}b$) vor dem Löthrohre und bei der Zinn-

Digitized by Google

probe verschieden verhalten oder ist im Samarskit ein von Niobium und Ilmenium verschiedenes Metall enthalten?

Diese Fragen lassen sich noch nicht mit Sicherheit beantworten, da die Eigenschaften der reinen niobigen Niobsäure (Ñb) bis jetzt noch ganz unbekannt sind. Ich muss mich daher darauf beschränken die Reactionen dieser eigenthümlichen, aus Samarskit abgeschiedenen Säure, mit den Reactionen der Säuren des Ilmeniums und der niobigen Säure Ñb zu vergleichen.

Diese Säure verhielt sich wie folgt:

Nach dem Glühen ihres Sulfats bildete sie ein schmutzig weisses zartes Pulver, das während des Glühens gelb wurde und nach dem Erkalten seine weisse Farbe wieder annahm.

Das spec. Gew. dieser Säure betrug im ausgekochten Zustande 4,457.

Mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen entstand anfänglich, bei starker Sättigung, ein nussbraunes Glas. Nach längerem Erhitzen in der inneren Flamme und bei gutem Blasen, wurde die ursprünglich braune Perle, so lange sie heiss war, fast farblos, mit einem schwachen Stiche ins Meergrüne. Beim Abkühlen färbte sich aber das Glas plötzlich schön und rein carminroth, von der Farbe des rothen Spinells oder einer Fuchsinlösung.

Diese Reaction ist sehr auffallend und ganz verschieden von den Reactionen der niobigen Säure und der Säuren des Ilmeniums.

Erstere giebt unter gleichen Umständen ein braunes Glas, das bei längerem Erhitzen in der inneren Flamme schön und rein himmelblau wird. Die Säuren des Ilmeniums geben nelkenbraune Gläser, die auch bei dem längsten Erhitzen in der inneren Flamme ihre Farbe nicht verändern.

Auch bei der Zinnprobe verhielt sich die Säure des Salzes No. 2 eigenthümlich. Dabei entstand eine Lösung, die ihre anfänglich blaue Farbe rasch veränderte und durch Grün in Braun überging. Nach 48stündigem Stehen an der Luft war die braune Farbe verschwunden und nun hatte die Lösung eine orange Färbung angenommen, die erst nach wochenlangem Stehen allmählich ausbleichte.

Digitized by Google

Reine niobige Säure giebt unter diesen Umständen eine schön blaue Lösung, die an der Luft weder grün noch braun, sondern allmählich farblos wird.

Die Säuren des Ilmeniums geben bei der Zinnprobe Lösungen, die gewöhnlich anfänglich blau erscheinen, aber sehr rasch nelkenbraun werden und auch diese Farbe bald verlieren. Einen Uebergang der blauen und braunen Farben in Orange habe ich bei reinen Säuren des Ilmeniums und Niobiums bisher nicht bemerkt.

Mit Gallusgerbsäure und Kaliumeisencyanür gab die Säure des Samarskits dieselben Reactionen wie niobige Säure und die Säuren des Ilmeniums, nämlich ziegelrothe und umbrabraune Niederschläge.

c) Metallsäure No. 3.

Die aus der Mutterlauge erhaltene Metallsäure No. 3 betrug 13,27 p.C. des Samarskits. Sie verhielt sich in jeder Beziehung wie ilmenige Ilmensäure.

Im Ganzen wurden aus 100 Th. Samarskit erhalten:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,35	0,07			
Titansäure	4,94	1,96			
Tantalsäure	3,40	0,64	14,24	2,01	2,00
Ilmenige Ilmensäure	24,57	5,75			
Eigenthümliche Säure	26,61	5,82			
Thorerde	4,47	0,53			
Yttererde	14,00	2,78			
Uranoxydul	10,58	1,25	7,06	1	1
Eisenoxydul	10,70	2,37			
Magnesia	0,34	0,13			
	99,96				

Die Formel des Samarskits ist daher $\dot{R}\ddot{R}$.

Ich kann diese Untersuchungen über Samarskit nicht schliessen, ohne auf die Beziehungen desselben zu anderen Mineralien aufmerksam zu machen. Diese Beziehungen sind doppelte und betreffen theils die Form, theils die stöchiometrische Constitution dieser Mineralien.

Wir kennen nämlich einestheils Mineralien, die ganz gleiche Form, aber verschiedene Zusammensetzung haben, wie der Samarskit; und anderntheils Mineralien, die nach

demselben Typus zusammengesetzt sind, wie der Samarskit, die aber eine ganz verschiedene Form besitzen. Es handelt sich daher hier um Homöomorphie und um Polymorphie dieser Mineralien.

1) Mineralien mit derselben Form wie Samarskit.

Diese Mineralien sind:

1) Wolfram. Rhombisch. a : b : c = 0,823 : 1 : 0,851. $\infty P = 101^0 5'$; $P = 117^0 45'$, $102^0 12'$, $108^0 50'$ (M. K.).
2) Columbit. Rhombisch. a : b : c = 0,839 : 1 : 0,869. $\infty P = 100^0 16'$; $\infty P3 = 43^0 48'$; $\breve{P}3 = 100^0 49'$, $150^0 17'$, $86^0 52'$ (M. K.). $P = 117^0 58'$, $102^0 58'$, $107^0 56'$ (M. K.).
3) Samarskit. Rhombisch. $\infty P = 100^0 40'$; $\infty \breve{P}3 = 44^0 0'$.
4) Mengit. Rhombisch. $\infty P = 100^0 28'$; $\infty \breve{P}3 = 43^0 40'$; $\breve{P}3 = 101^0 10'$, $151^0 27'$ (P. K.).

Aber trotz dieser beinahe gleichen Krystallform enthalten vorstehende Mineralien Säuren, die nach ganz verschiedenen Typen zusammengesetzt sind. Ihre Formeln sind nämlich:

Wolfram $= \dot{R}\ddot{W}$;
Samarskit $= \dot{R}\ddot{R}$;
Columbit $= \dot{R}\ddot{\ddot{R}}$;
Mengit $= (\dot{Z}r, \dot{F}e, \ddot{T}i)$.

Wir haben es daher hier mit einer Erscheinung zu thun, die im Mineralreiche eine grosse Rolle spielt, nämlich mit Heteromerie oder mit der Thatsache, dass Verbindungen bei ganz verschiedener stöchiometrischer Constitution gleiche Form haben und deshalb zusammenkrystallisiren können.

Sehr häufig kommen daher Krystalle von Samarskit vor, die mit Columbit zusammenkrystallisirt sind. Columbit und Samarskit können auch mit Wolfram zusammenkrystallisiren und daher erklärt sich die Erscheinung, dass Wöhler aus Wolfram von Zinnwald eine Substanz erhielt, in der Marignac Säuren der Tantalgruppe und Titansäure fand, in dem Verhältnisse:

Digitized by Google

Tantalsäure	17,3
Titansäure	5,4
Säuren der Niobmetalle	76,3
	99,0

2) Mineralien, die nach der Formel des Samarskits zusammengesetzt sind, aber die Form des Aeschynits haben.

Solche Mineralien sind:

1) Polymignit. Rhombisch. Axenverhältniss: 0,9669 : 1 : 1,0308.
2) Aeschynit. Rhombisch. Axenverhältniss: 0,9899 : 1 : 1,0002.
3) Euxenit. Rhombisch. Axenverhältniss: 1,0190 : 1 : 1,0482.
4) Polykras. Rhombisch. Axenverhältniss: 1,0265 : 1 : 1,0913.

1) Polymignit.

Vom Polymignit besitzen wir eine, von Berzelius ausgeführte, aber wie derselbe bemerkt, wegen der Schwierigkeit der Trennung der Titansäure von der Zirkonerde, nur annähernd richtige Analyse. Darnach bestand der Polymignit aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Titansäure	46,30	18,38		1,71	2,0
Zirkonerde	14,14	3,72			
Eisenoxydul	10,98	2,43			
Manganoxydul . . .	2,43	0,40	10,73	1	1
Ceritoxyde	5,00	0,74			
Yttererde	11,50	2,28			
Kalk	4,10	1,16			
Magnesia, Kali, Kieselsäure, Zinnoxyd . . .	geringe Mengen				
	94,45				

Diese gefundene Sauerstoff-Proportion von 1,71 nähert sich offenbar der Proportion 1 : 2 oder der Formel $\dot{R}\dot{T}i$.

Digitized by Google

2) Aeschynit.

Der Aeschynit bestand nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Säuren der Niobmetalle (R̈)	28,64	6,68	14,11	1,79	2
Titansäure	18,71	7,43			
Thorerde	22,91	2,77	7,89	1	1
Cerithasen	15,96	2,32			
Yttererde	5,30	1,05			
Eisenoxydul	6,00	1,33			
Kalk	1,50	0,42			
Wasser	1,70				
	100,72				

Die von mir in dem Aeschynite gefundene Sauerstoff-Proportion war also 1 : 1,79. Dazu habe ich aber bereits bemerkt, dass ich wegen der Schwierigkeit der Trennung der Thorerde von der Titansäure, ungefähr 3 p.C. Thorerde zuviel und ebensoviel Titansäure zu wenig gefunden habe. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird die Sauerstoff-Proportion des Aeschynits = 1 : 2 und seine Formel ist R̈R̈.

3) Euxenit.

Vom Euxenit hat kürzlich Rammelsberg eine Analyse mitgetheilt. Darnach bestand er aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Säuren der Niobmetalle (R̈?)	31,98	7,48	15,09	1,91	2,00
Titansäure	19,17	7,61			
Uranoxydul	19,52	2,30	7,88	1	1
Yttererde	18,23	3,62			
Ceritoxyde	2,84	0,41			
Eisenoxydul	4,77	1,05			
Kalk	1,19	0,33			
Alkalien	0,82	0,17			
Wasser	2,40				
	100,92				

Bei der Annahme, dass die im Euxenite enthaltenen Säuren der Niobmetalle nach dem Typus R̈ zusammengesetzt seien, beträgt die gefundene Sauerstoff-Proportion des Euxenits 1 : 1,91, also offenbar 1 : 2, wonach seine Formel R̈R̈ ist. Der Euxenit hat daher, wie ich schon früher vermuthet habe, dieselbe chemische Constitution wie der Aeschynit und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass die Thorerde und

Digitized by Google

ein grosser Theil der Ceritbasen durch Yttererde und Uranoxydul vertreten werden.

4) Polykras.

Vom Polykras besitzen wir noch keine quantitative Analyse. Nach Scheerer enthält er, ausser Säuren der Niobmetalle: $\dot{T}i$, $\dot{Z}r$, $\dot{F}e$, $\dot{U}$, $\dot{Y}$, $\dot{C}e$ und Spuren von $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$. Da aber der Polykras die Form des Aeschynits hat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch ihm die Formel $\dot{R}\ddot{R}$ zukommt.

Nachtrag.

Bemerkungen über die chemische Constitution der Verbindungen der Niobmetalle.

Bekanntlich hat Marignac eigenthümliche Ansichten über die chemische Constitution der Niob-Verbindungen aufgestellt, die sowohl von denen H. Rose's, als auch von meinen abweichen.

Nach Marignac soll es blos eine Art von Niobsäure geben, welche nach der Formel Nb_2O_5 zusammengesetzt sei.

Beim Lösen dieser Säure in Flusssäure soll sich nach Zusatz von Fluorkalium und Krystallisiren ein Oxyfluorid bilden, von der Zusammensetzung: $2KFl + Nb_2O_2Fl_3 + 2\dot{H}$.

Löse man hierauf dieses Oxyfluorid in starker Flusssäure, so werde der Sauerstoff durch Fluor ersetzt und es entstehe nun eine Verbindung von der Zusammensetzung: $2KFl + Nb_2Fl_5$.

Ebenso soll das weisse Niobchlorid ein Oxychlorid $= Nb_2O_2Cl_3$ sein.

Endlich hätten die vorstehend abgehandelten Mineralien nach Marignac's Ansicht folgende Formeln:

Columbit $\dot{R}Nb_2O_5$,
Samarskit $2\dot{R}Nb_2O_5$,
Aeschynit $5\dot{R}\ddot{T}i + 2\dot{R}_2Nb_2O_5$.

Dazu habe ich aber folgendes zu bemerken.

Den Fundamental-Versuch, auf den sich Marignac's Ansichten gründen, nämlich, dass das blätterige Kalium-Niobfluorid aus $2KFl + Nb_2O_2Fl_3 + 2\dot{H}$ bestehe und sich

Digitized by Google

beim Lösen in Flusssäure zu $2KFl + Nb_2Fl_5$ umwandle, kann ich nicht bestätigen.

Als ich das blätterige Kalium-Niobfluorid, welches mit Säure aus Columbit dargestellt worden war und welches nach meinen Versuchen aus $2(2KFl + Nb_2Fl_3) + 5\dot{H}$ bestand, in Flusssäure löste, erhielt ich ein Salz, welches ganz das Ansehen des von Marignac beschriebenen Salzes hatte. Es bestand nämlich aus kleinen warzenförmig gruppirten Prismen. Dieses Salz war aber ein saures Fluorid; es verlor schon bei 100° einen Theil seiner Flusssäure und dieser Verlust steigerte sich bei einer Temperatur, die Glühhitze noch lange nicht erreichte, auf 12,25 p.C.

Das Salz war also ein nach der Formel

$$2KFl + Nb_2Fl_3 + 2HFl$$

zusammengesetztes saures Fluorid. Beim Lösen in Wasser vertauschte es seinen Gehalt an Flusssäure gegen Wasser und bildete nun wieder wasserhaltiges blättriges Fluorid von der Formel

$$2(2KFl + Nb_2Fl_3) + 5\dot{H}.$$

Was sagte nun Marignac zu diesen Versuchen?

Marignac meinte, dass man Fluoride nicht erhitzen könne, ohne dass sie Fluor verlören, wodurch der von mir beobachtete Verlust von 12,25 p.C. bewirkt worden wäre.

Ich habe in dieser Beziehung vielfältige Erfahrungen gemacht.

Wasserfreie Fluoride kann man in verschlossenen Platintiegeln kurze Zeit bis zum Glühen erhitzen, ohne dass sie den geringsten Verlust erleiden.

Wasserhaltige Fluoride entwickeln gewöhnlich etwas Flusssäure, deren Menge aber bei langsamem Erhitzen selten $^1/_2$ p.C. übersteigt.

Wenn man aber wasserhaltige Fluoride rasch erhitzt, so dass das Fluorid an den Wänden des Tiegels bereits glüht, während sich aus dem Inneren der Masse noch Wasserdünste entwickeln, so kann der Verlust an Fluor 1 p.C. übersteigen.

Wie könnte nun aber bei meinen Versuchen ein nach Marignac's Ansicht wasserfreies Fluorid, das im verschlossenen Platintiegel nur kurze Zeit einer Temperatur ausgesetzt

Digitized by Google

wurde, welche Glühhitze nicht erreichte, einen Verlust von 12,25 p.C. erleiden?

Dass aber die von Marignac für $KFl + Nb_2Fl_5$ gehaltene Verbindung Flusssäure (HFl) enthalte, geht aus Marignac's eigenen Beobachtungen hervor.

Als nämlich Marignac diese Verbindung zur Darstellung von Niobium mit Magnesium erhitzte, entstand eine Explosion, bei der das Gemenge aus dem Tiegel herausflog.

Ebenso entstand eine heftige Reaction, bei der das Gemenge aus dem Tiegel herausgeworfen wurde, als Marignac ein Gemisch obiger Verbindung mit Natrium erhitzte.

Nachdem aber Marignac obiges Fluorid mit seinem gleichen Gewichte Fluorkalium zusammengeschmolzen hatte und nun dieses Gemisch mit Natrium erhitzte, erfolgte die Reduction ganz ruhig.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist von Marignac's Standpunkte aus unmöglich, von meinem dagegen sehr leicht.

Eine Verbindung, die aus $2KFl + Nb_2Fl_5$ besteht, konnte durch Einwirkung von Magnesium oder Natrium unmöglich explodiren, da dabei keine Art von Gas entwickelt wurde.

Ganz anders muss sich aber eine Verbindung verhalten, welche aus $2KFl + Nb_2Fl_3 + 2HFl$ besteht. Beim Erhitzen mit Magnesium oder Natrium werden dann 2 At. Wasserstoff frei, welche eine Explosion herbeiführen werden, wenn die Erhitzung eines solchen Gemenges rasch bis zum Glühen gesteigert wird.

Dagegen fand keine Explosion statt, nachdem Marignac das Niobfluorid mit seinem gleichen Gewichte Kaliumfluorid zusammengeschmolzen hatte. Dabei wurde natürlich die freie Flusssäure ausgetrieben und deshalb konnte auch beim Erhitzen mit Natrium keine Explosion stattfinden.

Eine andere Erscheinung, welche durch Marignac's Theorie nicht erklärt werden kann, ist die, dass man mit den Säuren der Niobmetalle des Columbits ein anders zusammengesetztes Fluorid erhält, als mit den Säuren der Niobmetalle des Aeschynits und Samarskits.

Nach Marignac's Ansicht müssten die aus den ge-

Digitized by Google

nannten Mineralien dargestellten blätterigen Fluoride gleiche Zusammensetzung haben.

Nach meinen Beobachtungen hatte aber das aus den Säuren der Niobmetalle des Columbits dargestellte Fluorid die Zusammensetzung: $2(2\dot{K}Fl + Nb_2Fl_3) + 5\dot{H}$.

Das aus den Säuren der Niobmetalle des Aeschynits und Samarskits dargestellte blätterige Fluorid dagegen hatte die Zusammensetzung $\dot{K}Fl + \dot{R}Fl_2 + \dot{H}$.

Nach Marignac's Theorie hätten diese Salze die gemeinschaftliche Formel $2\dot{K}Fl + Nb_2O_2Fl_3 + 2\dot{H}$ haben müssen.

Das Fluor des Fluorkaliums hätte sich also zu dem Fluor der Metallfluoride in allen diesen Verbindungen wie 1 : 1,5 verhalten müssen. Aber nur das aus den Säuren des Columbits dargestellte Fluorid zeigte die Proportion von 1 : 1,5, während in den aus den Säuren des Aeschynits und Samarskits dargestellten Fluoriden diese Proportion = 1 : 2 war.

Was endlich die Beziehungen der Niobmetalle zu anderen Metallen anbetrifft, so pflegt man sie nach der Proportion der Sauerstoff-Atome in ihren Oxyden zu ordnen. Da nun nach Marignac die Niobsäure 5 At. Sauerstoff enthalten soll, so würde sie zu der Gruppe des Arsens und Antimons gehören. Aber welche Aehnlichkeit haben Arsen oder Antimon mit Niobium?

Nach meiner Ansicht enthalten die höchsten Oxyde der Niobmetalle 3 At. Sauerstoff und diese Proportion weist ihnen ihre Stellung in der Gruppe des Wolframs und Molybdäns an. Ausser diesen höchsten Oxyden der Niobmetalle ($\ddot{R}$) kommen noch die Oxyde: $\dot{R}$, $\ddot{\dot{R}}$ und $\ddot{R}$ vor. Im Mineralreiche sind bisher Säuren der Niobmetalle aufgefunden worden, die nach den Formeln $\ddot{\dot{R}}$ und $\ddot{R}$ zusammengesetzt waren, nämlich:

Columbit $= \dot{R}\ddot{\dot{R}}$;

Samarskit, Aeschynit $= \dot{R}\ddot{R}$ und

Tantalit $= \dot{R}_2\ddot{R}_5$.

Im Columbit wird ein Theil der Säuren von $\ddot{N}b$ und $\ddot{F}l$ durch tantalige Säure ($\ddot{T}a$) vertreten.

Im Aeschynite und Samarskite werden verschiedene Mengen von $\ddot{R}$ durch Titansäure ($\ddot{T}i$) ersetzt.

Digitized by Google

Im Tantalite kommt, ausser Tantalsäure (Ta) auch noch Zinnsäure (Sn), Säuren der Niobmetalle (R) und manchmal auch eine geringe Menge von Titansäure (Ti) vor. Alle diese Erscheinungen sind ganz unvereinbar mit Marignac's Theorie der Zusammensetzung der Niobverbindungen.

Die Niobmetalle gehören nach meiner Ansicht zu einer grossen Gruppe von Elementen, die aus folgenden Substanzen bestehen:

Wolfram, Molybdän, Tantal, Niobium, Ilmenium, Zinn und Titan.

Sehr wahrscheinlich gehören zu dieser Gruppe auch noch Silicium und Bor.

Vom Niobium kennen wir bereits 4 Oxyde, nämlich Nb, Nb, Nb und Nb.

Nioboxyd (Nb) entsteht nach Delafontaine durch langanhaltendes starkes Glühen von Nb in einem Strome von Wasserstoffgas. Dabei verliert die niobige Säure 6,22 bis 6,38 p.C. Sauerstoff und verwandelt sich dabei in ein dichtes schwarzes Pulver mit blauem Stiche.

Niobige Säure (Nb) ist im Columbite enthalten und entsteht aus weissem Chloride (Nb_2Cl_3) durch Einwirkung von Wasser oder durch Erhitzen von Niobium oder von Schwefelniobium an der Luft.

Niobige Niobsäure (Nb) findet sich neben Il und Ti im Aeschynite. Auch im Samarskite ist eine Säure enthalten, die nach der Formel R zusammengesetzt ist und die aus Il und einer anderen Substanz besteht, deren Beziehungen zum Niobium noch nicht ganz klar ist.

Niobsäure (Nb) bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf gelbes Niobchlorid ($NbCl_3$).

Nach Marignac würde sich auch Niobsäure (Nb) bilden, durch Erhitzen von Niobhydrür (NbH) an der Luft und durch Schmelzen von Niob-Aluminium ($NbAl_2$) mit saurem schwefelsauren Kali. Doch muss ich bemerken, dass diese Angaben Marignac's in Widerspruch stehen mit Beobachtungen von H. Rose und Delafontaine.

Nach H. Rose nahmen 100 Th. Niobium mit dem mitt-

Digitized by Google

leren spec. Gew. von 6,47 beim Erhitzen an der Luft 20,61 bis 22,16, im Mittel also 21,88 Th. Sauerstoff auf.

Dabei hatte sich also keine Niobsäure, sondern niobige Säure ($\dot{N}b$) gebildet, denn unter dieser Voraussetzung würden 2 At. oder 1427,2 Th. Niobium 300 Th. Sauerstoff oder 100 Th. Niobium 21,02 Th. aufnehmen.

Nach Delafontaine nahmen 100 Th., wahrscheinlich nicht ganz reines Niobium, 17—19,3 Sauerstoff auf. Hier hatte sich also ebenfalls keine Niobsäure, sondern niobige Säure gebildet.

Nach Marignac nahmen 100 Th. Niobium, welches 1,26 p.C. Wasserstoff enthielt und ein spec. Gew. von 6,15 hatte, 38,18 Th. Sauerstoff auf.

Aus diesen Versuchen lässt sich wohl nichts weiter folgern, als dass sich Niobium beim Erhitzen an der Luft verschieden verhält, wahrscheinlich in Folge davon, dass es bei seiner Darstellung verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt wurde und dadurch eine verschiedene Dichtigkeit erlangte. Vielleicht entsteht auch bei überschüssigem Natrium und nicht hinreichend langer Erhitzung eine Legirung von Niobium und Natrium, die sich durch Einwirkung von Wasser zu Natron und Niobhydrür zerlegt, welches letztere dann die Eigenschaft haben könnte, beim Erhitzen an der Luft mehr Sauerstoff aufzunehmen, als reines Niobium.

XVII.

Mineralogisch-chemische Mittheilungen.

Von

Prof. F. v. Kobell.

(H = 1; O = 8 etc.)

1) Ueber das Wasser der Hydrosilicate.

Man hat bekanntlich seit lange zwischen Krystallwasser und basischem Wasser unterschieden und unter jenem das leichter durch die Hitze austreibbare, unter diesem das stärker gebundene verstanden. Dergleichen stark gebundenes Wasser

Digitized by Google

kommt bei den meisten Talksilicat-Hydraten vor, aber auch bei anderen, bei den Muscoviten, Prehnit, Euklas etc. und hat man an diesem Wasser schon oft Schwierigkeiten für die Entwerfung einer Formel gefunden, wenn es doch in erheblicher Quantität vorhanden war, so ist es noch schwieriger geworden, dasselbe zu deuten und unterzubringen, wo es nur in sehr geringer Quantität vorkommt. Es sind diese Verhältnisse zuerst von Th. Scheerer eingehend geprüft worden und haben ihn zu der Annahme geführt, dass 3Ḣ für Mg isomorph eintreten können, dass es somit einen Polymerismus gebe, welchen er auch auf andere Oxyde ausgedehnt hat. Dagegen wurden mancherlei Einwendungen erhoben, unter andern, dass die Magnesia im Periklas nicht wie das Eis krystallisire, wogegen Scheerer erwiderte, dass sich der polymere Isomorphismus gerade dadurch vom monomeren unterscheide, dass nicht gleiche sondern ungleiche Mengen von Atomen einander für gleiche Formen vertreten. Nachdem sich dann hinlängliche Beispiele gefunden, dass Mischungstheile, welche in Verbindungen isomorph erscheinen, im isolirten Zustande nicht immer gleiche Form haben, dass ferner die allerverschiedensten Mischungen, auch ausser dem tesseralen System, gleich krystallisirt vorkommen, so hat man den Polymerismus dahin gehend angenommen, dass sich Oxyde vertreten können, wenn sie eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen darbieten, so dass man 3Ṙ als R̈ vertretend und auch das Wasser Ḣ als einem anderen Ṙ in Verbindungen isomorph äquivalent angesehen hat *).

In jüngster Zeit hat Rammelsberg eine neue Ansicht geltend zu machen gesucht und hat das basische oder erst bei starker Hitze entweichende Wasser obengenannter Hydrate als nur seinen Elementen nach in den Verbindungen enthalten angenommen und dass es erst beim starken Glühen gebildet werde. Wenn man auch diese Vorstellung annehmen wollte, so wäre damit doch nicht die Ursache angezeigt, warum das betreffende Wasser so hartnäckig festhält, denn wie man über

*) S. C. Bödeker „die Zusammensetzung der natürlichen Silicate" p. 7, 10. J. D. Dana „A System of Mineralogy" s. Edit. 1868, p. 397, 411, 423 etc.

Digitized by Google

den Zustand der Elemente in einer Verbindung denken mag, ob sie noch sind, was sie vor der Verbindung waren, oder ob sie etwas anderes geworden, so müssen sie doch bei der Zersetzung wieder werden was sie waren und muss wieder Wasserstoff und Sauerstoff das beim Glühen entstehende Wasser bilden, denn aus Wasserstoff allein kann es nicht geschehen. Diese Bildung bedarf aber bekanntlich keiner ausserordentlichen Hitze und das Wasser müsste sich daher gleich beim ersten Glühen entwickeln. Rammelsberg glaubt auch eine Stütze für seine Ansicht darin zu finden, dass sie für isomorphe Mischungen, für welche bisher keine analogen Formeln bestanden, zu solchen führe. Er hebt den Isomorphismus von Phenakit und Dioptas hervor und indem er jenem die Formel $\dot{Be}_2\ddot{Si}O_4$ giebt und diesem die Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\Cu\end{matrix}\right\}\ddot{Si}O_4$, bringt er die chemische Constitution mit dem Isomorphismus in Einklang. Wenn man aber diese Formeln in die der bisherigen Chemie übersetzt, so sind sie $\dot{Be}_2\ddot{Si}$ und $\left.\begin{matrix}1/2\\1/2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\dot{Cu}\\\dot{H}\end{matrix}\right\}_2\ddot{Si}$ und zeigt sich darin die oben angeführte Vertretung von $\dot{H}$ und $\dot{R}$, ohne dass man eine Wasserstoff-Hypothese zu Hülfe zu nehmen braucht. Für $\ddot{Si}$ wird die Formel

$$\left.\begin{matrix}1/2\\1/2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\dot{Cu}\\\dot{H}\end{matrix}\right\}_3\ddot{Si} = \begin{cases}\text{Kieselerde} & 38{,}12 & 36{,}47\\ \text{Kupferoxyd} & 50{,}44 & 50{,}10\\ \text{Wasser} & 11{,}43 & 11{,}40\\ & 99{,}99 & \end{cases}$$

Analyse von Damour

In ähnlicher Weise geben andere von Rammelsberg berechnete Mischungen entsprechende Formeln.

Der *Prehnit* giebt

$$\left.\begin{matrix}2/3\\1/3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\\dot{H}\end{matrix}\right\}_3\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si} = \begin{cases}\text{Kieselerde} & 43{,}60 & 43{,}40\\ \text{Thonerde} & 24{,}90 & 24{,}53\\ \text{Kalkerde} & 27{,}13 & 27{,}37\\ \text{Wasser} & 4{,}36 & 4{,}48\\ & 99{,}99 & \end{cases}$$

Analyse von Rammelsberg

Rammelsberg's Formel ist $\left.\begin{matrix}H_2\\Ca_2\\Al\\Si_3\end{matrix}\right\}O_{12}$.

Digitized by Google

Der *Talk* giebt

		Analyse von Scheerer (Var. aus Wallis)
$^3/_4\{\dot{Mg}\ ^1/_4\{\dot{H}\}_3\ddot{Si}_2 =$ Kieselerde . .	63,49	62,34
Magnesia . .	31,74	31,96
Wasser . . .	4,75	4,82
	99,98	

Rammelsberg's Formel ist $H_2Mg_3Si_4O_{12}$.

Der *Euklas* giebt

		Analyse von Damour
$^2/_3\{\dot{Be}\ ^1/_3\{\dot{H}\}_9\ddot{Si}_2 + \ddot{Al}_3\ddot{Si}_2 =$ Kieselerde . .	41,16	41,63
Thonerde . .	35,25	34,07
Beryllerde . .	17,41	16,97
Wasser . . .	6,17	6,00
	99,99	

Viele andere Hydrate, *Natrolith, Skolezit, Harmotom, Stilbit, Sepiolith* etc. geben mit der Vertretung von $\dot{H}$ und $\dot{R}$ entsprechende Formeln.

Nimmt man weiter die Vertretung von $\ddot{Al}$ für $\ddot{Si}$ an, wie sie Rammelsberg auch früher für den Ripidolith angenommen hat (für den Chlorit setzte er $3\ddot{Al} = 2\ddot{Si}$), so wird, um entsprechende Formeln zu gewinnen, die Wasserstoff-Hypothese beim *Ripidolith, Leuchtenbergit, Chlorit, Pennin, Kämmererit* und *Kotschoubéit* ebenfalls überflüssig. Man erhält allgemein $\dot{R}_3\ddot{R}$, wo $\dot{R}$ wechselnde Mengen von $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{H}$ und $\ddot{R} = \ddot{Si}$, $\ddot{Al}$, $\ddot{Fe}$. Man ersieht dieses aus der von Kenngott für diese Mineralien berechneten Formel, welche wesentlich $3\dot{R}\dot{H} + 2\dot{R}\ddot{S}i + \dot{H}\ddot{A}l$*), worin $9\dot{R} : 3\ddot{R}$, ferner aus der vom Herzog von Leuchtenberg**) für den Klinochlor und Leuchtenbergit gegebenen Berechnung: $5\ddot{S}i2\ddot{A}l9\dot{M}g7\dot{H}$, wo die Sauerstoffmengen von $5\ddot{S}i + 2\ddot{A}l = 16$ wieder gleich den Sauermengen von $9\dot{M}g + 7\dot{H} = 16$. Auch für den Kämmererit und Kotschoubéit gilt dieses, obwohl des Herzogs Formel eine kleine Differenz zeigt. Man kann nämlich für die von ihm gegebene $7\ddot{S}i2\ddot{A}l12\dot{M}g9\dot{H}$, den Analysen ebenfalls entsprechend, setzen: $7\ddot{S}i3\ddot{A}l17\dot{M}g13\dot{H}$ worin $30\dot{R} : 10\ddot{R}$. Der Kotschoubéit giebt nach der letzteren Annahme berechnet:

*) Vierteljahrschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1861, p. 113 u. 135.

**) Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Petersbourg 1868, t. 7, p. 761.

Digitized by Google

		nach der Berechnung des Herzogs von Leuchtenberg
Kieselerde . . .	34,01	33,1
Thonerde . . .	16,64	16,2
Magnesia	36,71	37,9
Wasser	12,63	12,8
	99,99	100,0

Rammelsberg hat die Vertretung von $\dot{H}$ für $\dot{R}$ nur bei den Glimmern, Muskovit, Biotit etc. in Betracht gezogen, wo sie ihm nicht genügte, aber auch mit der Wasserstoff-Hypothese stiess er auf Differenzen, die er damit als erklärlich bezeichnet, dass es eine Unmöglichkeit sei, „die Grösse von H auch nur annähernd genau zu bestimmen.“ Auf diesen Grund hin und in Erwägung, dass die Mischungen dieser Mineralien mit 9—10 Mischungstheilen ziemlich complicirt sind, können sie sich zur Abmachung der vorliegenden Frage nicht eignen. Uebrigens stimmen seine neuen Analysen der Muskovite, wenn man vom Wasser etwa 1 p.C. als unwesentlich gelten und das übrige als basisch für $\dot{R}$ eintreten lässt, mit der Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$ so gut, dass der etwaige Fehler nicht grösser ist als in vielen ähnlichen Fällen.

Indem ich diese Bemerkungen darlege, weiss ich wohl, dass man mit der Vertretung von $\dot{H}$ und $\dot{R}$ nicht in allen Fällen genügende Formeln erhält, für die von Rammelsberg hervorgehobenen ist aber die neue Hypothese gewiss entbehrlich.

Wenn man sich nach anderen Ursachen umsieht, um das ungleiche Austreten des Wassers aus Hydrosilicaten zu erklären, so ist zunächst einleuchtend, dass dieses von der Qualität der Verbindung abhängt. Wie Oxyde verschiedener Metalle beim Glühen ihren Sauerstoff entweder vollständig oder nur theilweise oder auch gar nicht abgeben, so mag es in Beziehung auf das Wasser bei den Hydraten verschiedener Verbindungen sein, warum aber, wie beobachtet wird, öfters ein Theil des Wassers entschieden leichter fortgeht als ein anderer, das könnte nach meinem Dafürhalten seinen Grund darin haben, dass während des Glühens aus der ursprünglichen Species eine andere wird, welche nun, als eine ihr zukommende Eigenschaft, das Wasser fester gebunden hält,

Digitized by Google

gerade so, wie aus Pyrolusit beim Glühen Hausmannit entsteht und aus Pyrit Pyrrothin, welche nun ihren Sauerstoff und Schwefel nicht weiter abgeben. Das Glaubersalz $\dot{N}a\ddot{S} + 10\dot{H}$ verliert in wenig höherer Temperatur als bei der es entstanden $8\dot{H}$ und wird zu einem Hydrat $\dot{N}a\ddot{S} + 2\dot{H}$, welches sein Wasser viel stärker gebunden hält als das erste; die klinorhombische Soda $\dot{N}a\ddot{C} + 10\dot{H}$ verwittert an der Luft durch Aenderung der Temperatur und des Drucks zum rhombisch krystallisirenden $\dot{N}a\ddot{C} + \dot{H}$, dessen Wasser nun stärker gebunden ist und so in vielen Fällen. So mag bei einem Hydrosilicat durch Erhitzen auch eine andere Species entstehen, die nun ihr Wasser nicht mehr bei der Temperatur abgiebt, bei welcher dieses theilweise für die erste Species stattgefunden hat. Das gesammte Wasser ist für die erste Species so wesentlich wie der geringere Theil für die zweite, nur in Beziehung auf letztere enthält die erstere ein sogenanntes Krystallwasser.

Wo höhere Temperaturen angewendet werden müssen, ist es schwer zu bestimmen, ob eine solche Umbildung zu einem zweiten Hydrat stattfindet, denn die Grenze, wo das sogenannte Krystallwasser fortgegangen und nun das Wasser der zweiten Species folgt, ist kaum mit Sicherheit anzugeben. Man hätte dabei mancherlei zu beachten; zunächst die Grösse der Oberfläche des angewandten Stückes oder Pulvers, denn an der Oberfläche hat der Wasserdampf nur den Druck der atmosphärischen Luft, die sich überdies mit ihm mischt, zu überwinden, während dieses für das Innere der Masse anders ist; die Entwässerung wird um so schneller erfolgen, je grösser die Oberfläche der Probe. Man hätte ferner den Hitzgrad und die Dauer des Glühens zu ermitteln, wobei Fehler nicht zu vermeiden sind. Um ohngefähr zu sehen, wie weit bei verschiedener Oberfläche die Unterschiede gehen können, habe ich einige Glühversuche mit Apophyllit und Analcim angestellt. Es wurde ein Stück sehr frischer Apophyllit aus Fassa abgewogen und in einem tarirten Platintiegel in der Art erhitzt, dass ich die gleichmässig brennende Gasflamme nach der Uhr unter den Tiegel schob und nach 2 Minuten wieder entfernte und erkalten liess. Das Stück hatte vor

Digitized by Google

dem Glühen 3 Grm. gewogen, nach dem Glühen war der Verlust 0,15. Von demselben Apophyllit wurde dann fein geriebenes Pulver, ebenfalls 3 Grm., ebenso behandelt. Der Verlust war 0,34. Als weitere Glühungen dieser Art vorgenommen wurden, immer mit derselben Flamme und 2 Minuten lang, war der Verlust des Stückes nach 5 Glühungen 0,46; der des Pulvers aber schon nach 4 Glühungen 0,48 = 16 p.C. Ein Stück Analcim von 4,74 Grm. war nach 4 Glühungen noch nicht vollständig entwässert, während das Pulver von gleichem Gewicht schon nach 3 Glühungen vollständig entwässert war. Für viele Hydrosilicate, wenn sie als Pulver in der angegebenen Art behandelt würden, liesse sich vielleicht durch die zu ihrer vollständigen Entwässerung nothwendige Anzahl von Glühungen eine Charakteristik gewinnen, welche zu weiteren Schlüssen für ihre Beurtheilung führen könnte.

---

2) Ueber den Aspidolith, ein Glied aus der Biotit- und Phlogopit-Gruppe.

Dieser Glimmer kommt in kleinen tafelförmigen rhombischen Prismen vor, die Winkel annähernd 120° und 60°. Die schmalen Seiten zeigen einspringende Winkel, von Zwillingsbildung herrührend und sind durch Verbindung vieler Individuen etwas gebaucht, es zeigen sich daher die basischen Flächen oft wie ein kleiner ovaler Schild, woher ich den Namen *Aspidolith* genommen habe, von ἀσπίς, ein ovaler Schild und λίθος.

Die Krystalle sind von dunkel olivengrüner Farbe, dünne Blättchen auch bräunlichgelb, und verhalten sich im Stauroskop und Polarisationsmikroskop wie ein Phlogopit von kleinem Axenwinkel. Herr Descloizeaux, welchem ich solche Krystalle sandte, hatte die Güte, sie optisch weiter zu untersuchen und bestimmte den Axenwinkel $2E = 11^0\,55'$ für die rothen Strahlen. Es zeigte sich keine bestimmte Dispersion, wie bei den meisten Glimmern ähnlicher Art von kleinem Axenwinkel und tiefer Farbe. Die Bisectrix steht normal auf der Spaltungsfläche, daher die Krystallisation rhombisch.

Digitized by Google

Die Blättchen zeigen lebhaften metallähnlichen Perlmutterglanz, sind nicht elastisch biegsam und fühlen sich fein gerieben wie Talk an.

Die Härte steht zwischen 1 und 2. Das spec. Gew. ist 2,72. Sehr charakteristisch ist das Verhalten vor dem Löthrohr. Die Krystalle blättern sich ausserordentlich auf, ähnlich dem Thermophyllit, Vermiculit und Jefferisit, krümmen sich dabei und erhalten ein metallisches Ansehen mit silbergrauer Farbe. Dünne Blättchen schmelzen ziemlich schwer zu einem schmutzig graulich weissen Glase. Wenn man einige Krystalle in dünnes Platinblech wickelt und so in einer Glasröhre vor dem Löthrohr erhitzt, so erhält man Spuren von Wasser, welches alkalisch reagirt. Ohne solches Platinblech treiben die sich ausdehnenden Krystalle das erweichte Glas auf und bohren sich oft durch.

Im Platintiegel über einer guten Gasflamme erhitzt, tritt das Aufblähen beim Glühen ein und damit auch das Fortgehen des Wassers, denn es findet dann beim weiteren Glühen mit Gebläsefeuer kein Gewichtsverlust mehr statt. Der Glühverlust (mit dem Aeolipil) ist übrigens nur 1—1,33 p.C.

Fein zerdrückt und zerrieben wird das Mineral *von concentrirter Salzsäure ziemlich leicht und vollständig zersetzt*, wobei sich die Kieselerde in weissen perlmutterglänzenden Schuppen ausscheidet.

Bei der Analyse wurde die Magnesia von der Thonerde und dem Eisenoxyd (im Mineral als Oxydul enthalten) durch Neutralisiren der salzsauren Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron getrennt und aus dem Filtrat des Niederschlags mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt.

Die Alkalien wurden mit einer besonderen Probe bestimmt und dabei, wie üblich, Baryterdehydrat zur Trennung der Magnesia angewendet.

Eine Untersuchung auf Fluor gab ein negatives Resultat. Die Analyse gab:

Digitized by Google

		Sauerstoff
Kieselerde	46,44	24,66
Thonerde	10,50	4,91
Magnesia	26,30	10,52
Eisenoxydul . . .	9,00	1,99
Natron	4,77	1,23
Kali	2,52	0,42
Wasser	1,13	1,18
	100,86	

Das Wasser zu R gerechnet, entspricht die Mischung der Formel $2\dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_2$.

Der Aspidolith ist durch grösseren Kieselerdegehalt, durch seine Zersetzbarkeit mit Salzsäure und durch das auffallende Verhalten vor dem Löthrohr vom Biotit und Phlogopit verschieden, vom Thermophyllit, Vermiculit und Jefferisit aber durch den geringen Wassergehalt. Die Krystalle sind zerstreut in feinschuppigem Chlorit eingewachsen. Der Fundort ist das Zillerthal in Tyrol.

---

3) Ueber einen Paragonit von Virgenthal in Tyrol.

Im Virgenthal bei Pregratten in Tyrol kommt ein apfelgrünes Mineral vor, welches dort geschliffen verarbeitet wird und Aehnlichkeit mit Nephrit hat, sich aber durch seine geringe Härte, welche nur 3, leicht unterscheidet. Auf frischem Bruch erkennt man mit der Lupe, dass es aus dicht gedrängten perlmutterglänzenden Blättchen besteht. Das spec. Gew. ist 2,9.

Vor dem Löthrohr runden sich sehr dünne Splitter nur an den Spitzen und zeigt sich kein Aufblähen. Mit Kobaltlösung wird es fleckig blau. Das feine Pulver wird von Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure aber allmählich vollständig zersetzt. Ich benutzte dieses Verhalten zur Analyse. Das Pulver wurde mit starker Schwefelsäure digerirt und gekocht und diese dann im Platintiegel abgeraucht; hierauf wurde die trockene Masse mit Salzsäure gekocht und weiter wie beim Aspidolith verfahren.

Die Analyse gab:

Digitized by Google

		Sauerstoff
Kieselerde	48,00	25,59
Thonerde	38,29	17,92
Eisenoxyd	0,91	0,27
Natron	6,70	1,72
Kali	1,89	0,32
Magnesia	0,36	0,14
Wasser	2,51	2,23
	98,66	

Das Wasser als basisch gerechnet, ist die Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$. Es ist dieses die oben aus Rammelsberg's Analysen abgeleitete Formel des Muskovit mit dem Unterschiede, dass dieser Kali als vorherrschendes Alkali enthält, das Mineral aus Virgenthal aber Natron. Die Species eines *solchen Natron-Muskovit* hat zuerst Schaffhäutl*) an seinem *Paragonit* aufgefunden, welcher am Gotthard zu Monte Campione als Schiefer vorkommt und die bekannten schönen Krystalle von Disthen und Staurolith einschliesst. Seine Analyse und eine spätere von Rammelsberg**) kommen der meinigen so nahe, dass ich nicht zweifeln kann, das Mineral aus Virgenthal sei als Paragonit zu bezeichnen. Oellacher's Pregrattit steht auch nahe, zeigt aber vor dem Löthrohr ein auffallendes Aufblähen und Krümmen, welches beim Paragonit nicht zu bemerken.

Ich habe auch gefunden, was von obengenannten Analytikern nicht erwähnt wird, dass der Paragonit von Monte Campione ebenso von Schwefelsäure zersetzt wird und in feinen Spitzen vor dem Löthrohr sich abrundet, wie der von Virgenthal. Dieser letztere wäre ohne chemische Analyse ebensowenig als Paragonit zu erkennen, wie der Nephrit als Diopsid und sind beide interessante Beispiele, wie sehr Kleinheit und Aggregation der Individuen das Aussehen einer Species entstellen kann.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **46**, 334.

) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. **14, 761.

Digitized by Google

XVIII.

Directe Umwandlung des Sumpfgases in höher condensirte Kohlenwasserstoffe.

Von

M. Berthelot *).

(Compt. rend. t. 67, p. 233.)

Bei der Bildung des Sumpfgases in hoher Temperatur, sei es durch Synthese oder Zersetzung, entstehen jedesmal ölbildendes Gas und condensirte Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n}$. Um diese Thatsachen zu erklären, habe ich bis jetzt angenommen, dass ein Theil des Sumpfgases sich im Entstehungszustand verdichtet, oder besser zu sagen, sich mit einem Theil desselben Gases unter Wasserstoffverlust verbindet. Auf diese Weise bildet sich zunächst Aethylen,

$$C_2H_4 + C_2H_4 - 2H_2 = C_4H_4 = C_2H_2(C_2H_2),$$

welches dann seinerseits auf das Sumpfgas einwirkt, um Propylen,

$$C_2H_4 + C_4H_4 - H_2 = C_6H_6 = C_2H_2(C_4H_4)$$

und endlich Butylen zu bilden,

$$C_8H_8 \text{ oder } C_2H_2(C_6H_6) \text{ u. s. w.}$$

Ich komme jetzt dazu, durch Versuche darzuthun, dass dem freien Sumpfgas dieselben Eigenschaften wie dem entstehenden zukommen.

Um sich davon zu überzeugen, genügt es, sorgfältig gereinigtes Sumpfgas durch eine zur mässigen Rothgluth erhitzte Porcellanröhre streichen zu lassen, es entsteht dann eine beträchtliche Quantität ölbildendes Gas und condensirte homologe Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Propylen. Diese Kohlenwasserstoffe wurden als Bromüre gesammelt; jedes Bromür durch Destillation isolirt; dann wurde jeder Kohlenwasserstoff durch eine Methode, welche ich schon vor 12 Jahren veröffentlicht habe, mittelst Jodkalium, Wasser und Kupfer regenerirt. Aethylen entsteht in grösster Menge von den Kohlenwasserstoffen, $C_{2n}H_{2n}$. Ich habe es für nützlich gehalten, diese Versuche mit einem Sumpfgase zu wiederholen,

*) C = 6, H = 1.

Digitized by Google

welches bei niedriger Temperatur entstanden und dessen Reinheit sicherer war, als die des aus essigsauren Verbindungen dargestellten Gases. Ich habe das Gas aus Jodmethyl gewonnen und zwar nach der allgemeinen Methode, um organischen Verbindungen Wasserstoff zuzuführen und zu entziehen, welche ich vor 18 Monaten veröffentlicht habe. Die Reaction der Jodwasserstoffsäure auf Jodmethyl beginnt zwischen 150 und 200° C. Bei 200° C. kann sie in 50 bis 60 Stunden vollständig beendet werden, bei 270° C. verläuft sie in wenigen Stunden:

$$C_2H_3J + HJ = C_2H_4 + J_2.$$

Auf diese Weise habe ich mehrere Liter Sumpfgas dargestellt und mit diesem Gas die Bildung der Kohlenwasserstoffe wiederholt. Die Menge des aus seiner Bromverbindung regenerirten Aethylens betrug 10 C.C. auf einen Liter angewandten Sumpfgases, ungeachtet der durch die Reinigung der Bromverbindung verursachten beträchtlichen Verluste.

Es entstehen so aus dem freien Sumpfgas C_4H_4 verschiedene Methyl enthaltende Kohlenwasserstoffe, $(C_2H_2)_n$; früher habe ich dargethan, dass ebenso Kohlenwasserstoffe $(C_4H_2)_n$ und solche, welche sich aus diesen unter Wasserstoffverlust bilden, entstehen. Diese immer mehr condensirten und immer weniger Wasserstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffe, entstehen bei der Zerstörung der meisten organischen Verbindungen; sie sind die allmählichen Uebergangsstufen der Zersetzung durch molekulare Verdichtung, welche die organischen Substanzen auszeichnet und deren Endproducte Humuskörper und Kohle sind. Es sind diese typischen Erscheinungen um so interessanter, als sie nach einem regelmässigen Gesetz und auf Kosten des Sumpfgases, des einfachsten Kohlenwasserstoffs, entstehen.

II. Man wird sich der Bildung des Acetylens aus Sumpfgas,

$$2C_2H_4 = C_4H_2 + 3H_2,$$

erinnern. Diese Bildung steht mit der des Aethylens in Zusammenhang.

Aethylen zerfällt bei Rothgluth theilweise in Acetylen und Wasserstoff,

$$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2;$$

Digitized by Google

Acetylen und Wasserstoff im Entstehungszustand wirken dann aufeinander und reproduciren Aethylen. Zwischen diesen drei Gasen bildet sich bei Rothgluth eine Art Gleichgewichtszustand, analog dem bei der Aetherbildung, welcher um so länger fortdauert, als er nicht durch das langsame Fortschreiten der molekularen Verdichtung gestört wird.

Diese Thatsachen führen mich dazu, noch die Gegenwart von Aethylenhydrür in diesem Gemenge anzunehmen. In der That habe ich gefunden, dass Aethylenhydrür sich durch directe Einwirkung des Aethylens auf freien Wasserstoff bildet,

$$C_4H_4 + H_2 = C_4H_6;$$

Aethylenhydrür zersetzt sich zum Theil in Wasserstoff und Aethylen; zwischen diesen 3 Gasen entsteht bei Rothgluth auch ein dem bei der Aetherbildung zu vergleichender Gleichgewichtszustand, und so bin ich zu Versuchen über die Umwandlung des freien Sumpfgases in Aethylenhydrür geführt worden.

Obgleich die Auffindung einer kleinen Menge dieses Kohlenwasserstoffs bedeutend schwieriger ist, als die von Aethylen und Acetylen, so glaube ich doch dahin gekommen zu sein, seine Existenz zu beweisen, indem ich die Löslichkeit des Aethylenwasserstoffs in Alkohol benutzte, welche dreimal grösser ist, als die des Sumpfgases. Zu dem Zweck sättigte ich mehrere Liter Alkohol mit den bei der Reaction entstehenden Gasen; dann wurde der lösliche Theil durch Kochen wieder entwickelt und von neuem mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Alkohol behandelt; wiederum gekocht und die Operation 5—6 Mal wiederholt, bis das Gas einige Kubikcentimeter betrug. Dieses bestand nach der Analyse aus 7,5 Th. Aethylwasserstoff und 92,5 Th. Sumpfgas. So giebt also die Umwandlung des Sumpfgases zur Entstehung von Aethylwasserstoff Veranlassung,

$$C_2H_4 + C_2H_4 - H_2 = C_4H_6 = C_2H_2(C_2H_4).$$

Bei dieser Umwandlung entstehen daher drei Kohlenwasserstoffe, welche vier Aequivalente Kohlenstoff enthalten:

Acetylen	$(C_2H)_2$	oder	C_4H_2,
Aethylen	$(C_2H_2)_2$	„	C_4H_4,
Aethylwasserstoff	$(C_2H_3)_2$	„	C_4H_6

Digitized by Google

und diese Kohlenwasserstoffe binden sich untereinander und mit Wasserstoff selbst, unter solchen Gleichgewichtsverhältnissen, dass die Bildung von einem dieser Gase, die Bildung der beiden anderen nothwendig in sich schliesst.

III. Dieselben Gleichgewichtsbetrachtungen, welche sich auf die Gegenseitigkeit der Reactionen stützen, erklären auch, warum das Sumpfgas sich beim Durchstreichen durch glühende Röhren nur theilweise in höhere Kohlenwasserstoffe zerlegt. Es handelt sich keineswegs um eine unmittelbare gegenseitige Einwirkung, wie die des Aethylwasserstoffs mit Aethylen und Wasserstoff, sondern um eine Kette von Reactionen, deren einzelne Glieder ich durch den Versuch beobachtet habe und welche ich hier vorführe:

1) Das Sumpfgas zersetzt sich in Aethylwasserstoff und Wasserstoff; die umgekehrte Reaction existirt nicht; aber

2) der Aethylwasserstoff zersetzt sich theilweise in Sumpfgas, Acetylen und Wasserstoff,

$$2C_4H_6 = 2C_2H_4 + C_4H_2 + H_2.$$

Früher schon habe ich gezeigt, dass diese Reaction der Typus der Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in der Hitze, in ihre anderen Homologen ist. In gegenwärtigem Fall erzeugt sie Sumpfgas und Acetylen.

3) Dann strebt das Acetylen mit Wasserstoff zuerst Aethylen und darauf Aethylwasserstoff zu bilden, woraus gegenseitig zwei neue Reactionen entstehen.

Dieses giebt im Ganzen ein System von 6 Reactionen, die zwischen 5 Körpern vor sich gehen, nämlich: zwischen Sumpfgas, Aethylwasserstoff, Aethylen, Acetylen und Wasserstoff. Gemäss dieser Reactionen bedingt die gleichzeitige Gegenwart von Wasserstoff und eines der genannten Kohlenwasserstoffe die nothwendige Existenz aller anderen.

Ich habe diese Kette von Reactionen entwickeln zu müssen geglaubt, um zeigen zu können, dass durch unmittelbare Affinität, unter Einwirkung von Hitze, die Gleichgewichtsverhältnisse entstehen, die sich in den Dämpfen und Gasen organischer Körper zeigen.

Digitized by Google

XIX.

Hydrüre der Kohlenwasserstoffe.

Reihe des Styrolen.

Von

M. Berthelot *).

(Compt. rend. t. 67, p. 327 u. 394.)

I. Eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen lässt sich mit dem Wasserstoff selbst vereinigen und es entstehen auf diese Weise zwei Reihen von Hydrüren. Die Einen, wie Aethylenhydrür, und im allgemeinen die Hydrüre $C_{2n}H_{2n+2}$ sind vollkommen gesättigte Verbindungen und unfähig, sich mit einer neuen Menge Wasserstoff zu vereinigen. Die Andern, wie die Hydrüre des Styrolens und Naphtalins etc. sind unvollständig gesättigt und verhalten sich im allgemeinen wie vollkommen gesättigte Verbindungen, haben jedoch die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen Wasserstoff aufzunehmen und in vollkommen gesättigte Verbindungen überzugehen.

Ich habe früher mitgetheilt, dass die Reactionen dieser ungesättigten Hydrüre durch eine Theorie vorausgesehen werden könne, welche sich auf die allmähliche Sättigung der unvollständigen Moleküle stützt, durch deren Vereinigung dieselben sich bilden. Alle Hydrüre, gesättigte und ungesättigte entstehen nach der allgemeinen Methode der Wasserstoffzufuhr, welche ich voriges Jahr bekannt gemacht habe. Nach dieser Methode habe ich das Styrolen, $C_{16}H_8$, zuerst in das ungesättigte Hydrür, $C_{16}H_{10}$, dann in ein gesättigtes, $C_{16}H_{18}$, umwandeln können. Ebenso habe ich das Naphtalin zuerst in zwei, seinen Chlorverbindungen entsprechende Hydrüre, $C_{20}H_{10}$ und $C_{20}H_{12}$, dann in einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{14}$, und endlich in einen gesättigten Körper, $C_{20}H_{20}$, umgewandelt.

Dieselbe Methode auf Terpentinöl, $C_{20}H_{16}$, angewandt, giebt folgende Resultate:

1) Ein Hydrür, $C_{20}H_{16}(H_2)$, welches der Chlorverbindung $C_{20}H_{16}(HCl)$ analog ist, und welches ich Camphenhydrür

*) C = 6, H = 1.

Digitized by Google

nenne. Dieser Körper ist flüssig und siedet bei 165° C. Seine Beständigkeit gleicht der des Benzols und Toluols; gewöhnliche Schwefelsäure greift ihn in der Kälte nicht an; rauchende Salpetersäure löst ihn, ohne Oxydation zu bewirken und verwandelt ihn in einen Nitrokörper; rauchende und warme Schwefelsäure lösen ihn vollständig und verwandeln ihn in eine in Wasser lösliche gepaarte Säure; Brom greift ihn unter Bildung eines krystallinischen Körpers an etc.

2) Ein zweites Hydrür, $C_{20}H_{16}(H_2)(H_2)$, entsprechend dem Chlorhydrat $C_{20}H_{16}(2HCl)$, welches ich Terpilenhydrür nenne. Dieser Körper ist flüssig und siedet gegen 170—175° C. Er ist sehr schwierig von dem vorigen zu trennen und unterscheidet sich von demselben durch seine unvollkommene Löslichkeit in rauchender Schwefelsäure. Giebt man Wasser zu dem Gemenge, so scheidet sich ein klebriger polymerer Körper von campherartigem Geruch ab.

3) Ein vollständig gesättigter Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{20}$, welcher zwischen 155 und 160° C. siedet und der Einwirkung von Brom, Schwefelsäure, rauchender und gewöhnlicher, rauchender Salpetersäure, einem Gemisch von beiden etc. widersteht.

4) Es kann ein Hydrür des Amylen, $C_{10}H_{12}$, erhalten werden, welches eine Verdoppelung bildet, mit welcher ich mich hier erst beschäftige.

Die Theorie aller dieser Umwandlungen, so wie die der anderen Reactionen des Terpentinöls, kann aus der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs hergeleitet werden, wenn man ihn als ein Condensationsproduct des Methyläthylacetylens, $C_4H_2[C_4H_4(C_2H_2)]$ oder $C_{10}H_8$, ansieht.

Ich werde auf diesen Punkt bei der Veröffentlichung meiner Versuche über die Wasserstoffzufuhr verschiedener Verbindungen des Camphers zurückkommen, welche für folgende Körper ausgeführt sind: Terpentin, Tereben, krystallisirtes Camphen, Camphenmonochlorhydrat, Terpilendichlorhydrat, Sesquiterebin und Diterebin, Cubeben, Copahuven, Caoutchouc, Gutta-percha, Camphol, gewöhnlichen Campher, Camphorsäure und Menthol.

Heute will ich nur einen neuen Beitrag zur Geschichte

Digitized by Google

der ungesättigten Hydrüre liefern und meine Untersuchungen über die Reihe des Styrolens mittheilen.

II. Das Styrolen habe ich durch unmittelbare Synthese gebildet und liess ich zu dem Zweck Benzol auf Acetylen und Aethylen einwirken:

$$C_{12}H_6 + C_4H_2 = C_{16}H_8 = C_{12}H_4(C_4H_4).$$

Man kennt einen Kohlenwasserstoff, das Aethylbenzol, welchen Fittig bei der Zersetzung eines Gemisches von Brombenzol und Bromäthyl durch Natrium erhielt. Es kann als entstanden durch Substitution von 2 At. Wasserstoff H_2, durch Aethylwasserstoff, C_4H_6, im Benzol, $C_{12}H_4(H_2)$, angesehen werden:

$$C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6).$$

Vergleicht man diese Formel mit der des Styrolens, so sieht man gleich, dass das Aethylbenzol als ein Hydrür des Styrolens betrachtet werden kann, welches sich durch Addition von Wasserstoff zu den Elementen des Aethylens, das im Styrolen eingeschlossen ist, gebildet hat.

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + H_2 = C_{12}H_4(C_4H_6).$$

Man begreift daher, dass das Aethylbenzol die Eigenschaften eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs besitzt, wie das Benzol selbst.

Ich habe diese theoretischen Gesichtspunkte in einer schon veröffentlichten Untersuchung durch Umwandlung des Styrolens in Hydrür, das heisst in Aethylbenzol, bestätigt.

Um meine Annahme vollständig zu beweisen, bleibt mir noch übrig, das umgekehrte Experiment vorzunehmen und Aethylbenzol in Styrolen umzuwandeln. Ich habe auch diese Umwandlung auf zwei Wegen bewerkstelligt, sowohl durch die Methode in höherer Temperatur, deren Resultate directer sind, die aber von den Chemikern der Neuzeit wenig benutzt wird, und durch die Methode der indirecten Reactionen und Operationen bei niedriger Temperatur.

Bevor ich jedoch diese Versuche auseinandersetze, will ich noch einige andere Consequenzen der allgemeinen Theorie anführen. Diese Theorie zeigt die Existenz einer ganzen Reihe von Verbindungen des Styrolens, welche den Derivaten des Aethylens analog sind, und aus Kohlenwasserstoffen,

Digitized by Google

Alkohol und Aethern bestehen. Den Alkohol und die Aether habe ich aus dem Monobromstyrolenhydrür erhalten, welches sich durch Einwirkung von Bromdämpfen auf kochendes Aethylbenzol bildet. Diese Verbindung giebt durch doppelte Zersetzung den Essigsäure- und Benzoësäureäther des Styrols und endlich den Alkohol, das Styrol selbst.

1) Styrolen, $C_{12}H_4[C_4H_4(—)]$,
Dibromstyrolen, $C_{12}H_4[C_4H_4(Br_2)]$,
Styrolenhydrür, $C_{12}H_4[C_4H_4(H_2)]$,

2) Monobromstyrolenhydrür, $C_{12}H_4[C_4H_4(HBr)]$.

Schwere Flüssigkeit, welche zwischen 200 und 210° C. überdestillirt und leicht das Brom durch doppelte Zersetzung verliert.

3) Monojodstyrolenhydrür, $C_{12}H_4[C_4H_4(HJ)]$.

Schweres Liquidum, welches durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol erhalten wird.

4) Styrolyl, $[C_{12}H_4(C_4H_5)]_2$ oder
$$C_{12}H_4\{C_4H_4[C_{12}H_4(C_4H_6)]\}.$$

Dickes Oel, welches über 300° C. flüchtig ist und durch Einwirkung von Natrium auf Monobromstyrolenhydrür erhalten wird.

5) Benzoësaure-Styroläther, $C_{12}H_4[C_4H_4(C_{14}H_6O_4)]$.
Krystallinisch und ohne Zersetzung flüchtig.

6) Essigsäure-Styroläther, $C_{12}H_4[C_4H_4(C_4H_4O_4)]$.
Flüssig, siedet bei 220° C.

7) Styrol (Alkohol), $C_{12}H_4[C_4H_4(H_2O_2)]$.

Angenehm süss und aromatisch riechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und bei 225° C. siedet.

Dem Dibromstyrolen entspricht ein Glykol
$$C_{12}H_4(C_4H_6O_4).$$

Es müssen noch existiren:
ein Aldehyd,
$$C_{12}H_4(C_4H_4O_2);$$
eine einbasische Säure (eine der Toluylsäuren?),
$$C_{12}H_4(C_4H_4O_4);$$
eine zweibasische Säure (wahrscheinlich Phtalsäure),
$$C_{12}H_4(C_4H_2O_8).$$

Digitized by Google

Mehrere Körper dieser Reihe scheinen in den Balsamen und anderen harzigen Producten vorzukommen, wie es die Gegenwart des Styrolens im Storax, seine reichliche Entstehung bei der Destillation des Benzoëharzes und seine Beziehungen zu den Körpern der Zimmtsäurereihe beweisen, und scheint mir der Kohlenwasserstoff eine Hauptrolle bei der Entstehung der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen zu spielen.

Es handelt sich jetzt zunächst darum, durch Zersetzungen darzuthun, dass das Styrolenhydrür wirklich Aethylbenzol ist, wie wir es auf Grund seiner synthetischen Bildung angenommen haben. Man erhält diesen Beweis sowohl durch die Einwirkung der Hitze auf den freien Kohlenwasserstoff, als auch auf nassem Wege mit seinem gebromten Derivat.

Einwirkung der Hitze auf Aethylbenzol. Wird der Dampf von Aethylbenzol langsam durch eine Porcellanröhre, die zu einer mässigen Rothgluth erhitzt ist, geleitet, so zersetzt er sich fast vollständig.

1) Das Hauptproduct der Reaction ist Styrolen,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) = C_{12}H_4(C_4H_4) + H_2.$$

Die Bildung einer grossen Menge dieses Körpers ist eine Eigenthümlichkeit des Aethylbenzols, und unterscheidet es von seinem Isomer dem Xylol oder Dimethylbenzol,

$$C_{12}H_4[C_2H_2(C_2H_4)],$$

denn dieses erzeugt unter denselben Bedingungen nur Spuren von Styrolen.

Dieser Unterschied erklärt sich in der Weise, dass das Styrolen unmittelbar vom Aethylbenzol derivirt, wie das Aethylen von seinem Hydrür:

$$\begin{array}{cc} C_4H_6 & C_4H_4 \\ C_{12}H_4(C_4H_6) & C_{12}H_4(C_4H_4). \end{array}$$

Dann verlangt die Umwandlung des Dimethylbenzol in Styrolen die vorhergehende oder gleichzeitige Bildung eines Aethylrestes aus zwei Methylresten.

Diese Umwandlung ist zwar möglich, denn ich habe gefunden, dass sie bei entstehendem und selbst bei freiem Sumpfgas stattfindet, indem sich Aethylen und sein Hydrür bildet,

Digitized by Google

$$\begin{cases} C_2H_4 + C_2H_4 - H_2 = C_4H_6 & C_4H_4 \\ C_{12}H_4[C_2H_2(C_2H_4)] & C_{12}H_4(C_4H_4); \end{cases}$$

aber es entsteht sowohl bei freiem Sumpfgas als auch bei seinen Benzolabkömmlingen nur eine geringe Menge dieses Körpers.

2) Zugleich mit dem Styrolen, wenn auch in geringerer Menge, erhält man Benzol,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) = C_{12}H_6 + C_4H_4,$$

dessen Bildung sich leicht erklärt, denn wir wissen, dass Styrolen und freier Wasserstoff bei Rothgluth sich zum Theil in Benzol und Aethylen umwandeln, und dass die umgekehrte Reaction stattfindet. Zwischen diesen vier Körpern habe ich einen Gleichgewichtszustand erkannt, der dem bei der Aetherbildung ähnlich ist.

Dies sind die Hauptproducte und gewissermaassen die normalen, welche bei der Zersetzung des Aethylbenzol entstehen; aber wie bei den Zersetzungen der meisten organischen Körper, entstehen auch hier einige Nebenproducte, die um so interessanter sind, da wir bei ihrer Bildung die durch Hitze bewirkte Umwandlung eines Moleküls Aethyl in Methyl wahrnehmen.

Diese Körper sind folgende:

1) Toluol oder Methylbenzol, $C_{14}H_8$ oder $C_{12}H_4(C_2H_4)$. Die Menge dieses Körpers betrug bei meinen Untersuchungen ungefähr ein Drittel des Styrolens, so weit man dieses bei der Trennung durch fractionirte Destillation beurtheilen kann. Diese Bildung scheint mir analog der des Naphtalin, $C_{20}H_8$ und des Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$, zu sein, welche ich ebenfalls und zwar in entsprechenden Verhältnissen gefunden habe.

$$3C_{16}H_{10} = 2C_{14}H_8 + C_{20}H_8 + 3H_2,$$
$$3C_{16}H_{10} = 2C_{14}H_8 + C_{20}H_{10} + 2H_2.$$

Um die Reaction vollständig zu verstehen, genügt es, daran zu erinnern, dass einerseits Aethylwasserstoff sich bei Rothgluth theilweise in Sumpfgas und Acetylen zerlegt:

$$2C_4H_6 = 2C_2H_4 + C_4H_2 + H_2,$$

und andererseits das Naphtalin und sein Hydrür durch Einwirkung von Benzol auf Acetylen gebildet werden:

Digitized by Google

$$\underbrace{2C_4H_2}_{\text{Acetylen}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} = \underbrace{C_{16}H_4[C_4H_2(C_4H_2)]}_{\text{Naphtalin}} + H_2.$$

Dies sind dieselben Reactionen, nach welchen sich die entstehenden Kohlenwasserstoffe bei der Bildung des Toluol und Naphtalin aus Aethylbenzol umsetzen.

$$2C_{12}H_4(C_4H_6) = 2C_{12}H_4(C_2H_4) + C_4H_2 + H_2;$$
$$C_{12}H_4(C_4H_6) = C_{12}H_6 + C_4H_2 + H_2;$$
$$2C_4H_2 + C_{12}H_6 = C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + H_2.$$

Als Endreaction findet man:

$$3C_{12}H_4(C_4H_6) = 2C_{12}H_4(C_2H_4) + C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + 3H_2.$$

Ich füge noch hinzu, dass die Umwandlung des Aethylbenzol in Methylbenzol, $C_{12}H_4(C_2H_4)$, der Bildung der Benzoësäure, $C_{12}H_4(C_2H_2O_4)$, durch Oxydation des Aethylbenzol analog ist.

2) Um die Reihe der unter 250° C. flüchtigen Kohlenwasserstoffe, deren Existenz ich nachgewiesen habe, zu vervollständigen, will ich zum Schluss eine kleine Menge (ungefähr ein Drittel des Toluol) eines Kohlenwasserstoffs beschreiben, welcher zwischen 135 und 140° C. siedet, und welchen ich durch dreimalige systematische Destillation und Behandeln mit Schwefelsäure rein dargestellt habe. Dieser letztere besitzt alle Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und enthält wahrscheinlich unverändertes Aethylbenzol; jedoch enthält er auch sicher einen Theil Xylol oder Dimethylbenzol, denn bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht aus ihm Terephtalsäure, ein Körper, welcher das Xylol von seinem Isomer Aethylbenzol unterscheidet.

Bei Einwirkung der Hitze entsteht also eine kleine Menge Dimethylbenzol aus Aethylbenzol durch eine Art von molekularer Umwandlung, bei welcher aus einem Aethylwasserstoff-Rest, zwei beständigere Reste von Methylwasserstoff entstehen.

$$C_{12}H_4(C_4H_6) = C_{12}H_4[C_2H_2(C_2H_4)].$$

Bildung des Styrolen auf nassem Wege. Um diese Bildung des Styrolens auszuführen, benutzt man das einfach gebromte Styrolenhydrür, welches sich durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Aethylbenzol bildet,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) + Br_2 = C_{12}H_4(C_4H_5Br) + HBr.$$

Digitized by Google

Um diesen Körper in Styrolen umzuwandeln, genügt es, ihm die Elemente der Bromwasserstoffsäure zu entziehen:

$$C_{12}H_4[C_4H_4(HBr)] - HBr = C_{12}H_4(C_4H_4).$$

Die Bildung des Styrolens auf diesem Wege giebt weniger Ausbeute, als die Darstellung durch Einwirkung der Hitze auf Aethylbenzol, aber sie entspricht mehr den Reactionen, welche die heutigen Chemiker anzuwenden pflegen. Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, bei denen ich seine Bildung beobachtet habe.

1) Lässt man die eben genannte Bromverbindung bei 180° C. auf Salze (essigsaure oder benzoësaure Alkalien) einwirken, so erhält man eine kleine Menge Styrolen (und Metastyrolen) gleichzeitig mit Essigsäure- und Benzoësäure-Styroläthern als Hauptproducten:

$$C_{12}H_4[C_4H_4(HBr)] + C_4H_3NaO_4 = C_{12}H_4(C_4H_4) + C_4H_4O + NaBr.$$

Diese zweite Reaction, welche den Kohlenwasserstoff bildet, erstreckt sich auf fast alle Chlor- und Bromäther der wahren Alkohole, wie ich schon seit langer Zeit beobachtet habe.

2) Das Styrolen entsteht noch als Nebenproduct, gleichzeitig mit Aethylbenzol, bei Einwirkung von Natrium auf den Bromäther des Styrol:

$$2(C_{12}H_4)(C_4H_5Br) + Na_2 = C_{12}H_4(C_4H_4) + C_{12}H_4(C_4H_6) + 2NaBr;$$

wobei als Hauptproduct Styrolyl entsteht.

3) Es ist hauptsächlich die Einwirkung von wässerigem Kali bei 180° C. auf den Bromäther des Styrol, welche eine grosse Menge Styrolen bildet:

$$C_{12}H_4[C_4H_4(HBr)] + KHO_2 = C_{12}H_4(C_4H_4) + KBr + H_2O_2.$$

Bei dieser Reaction wurde der Kohlenwasserstoff zunächst unter gleichzeitiger Einwirkung der Hitze und des Alkalis in Metastyrolen umgewandelt. Bei der Destillation dieses Körpers erhält man über 300° C. ein Gemisch von Styrolen, welches aus seinen Polymeren regenerirt wird, und ein Oxydationsproduct (wahrscheinlich Styroläther, $C_{32}H_{18}O_2$). Die Destillation wird wiederholt und man erhält dann das Styrolen mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Digitized by Google

Vorstehende Beobachtungen werden gewiss durch Bildung von Methylstyrolen und anderen Homologen und Derivaten verallgemeinert werden.

XX.

Ueber Atractylsäure und deren Salze.

Lefranc beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 956) einen Körper, welcher durch Wasser aus der Wurzel von *Atractylis gummifera* ausgezogen werden kann und den er als das Kalisalz einer neuen Säure erkannt hat, welche neben den Elementen der Schwefelsäure, eine zuckerartige organische Substanz enthält.

Das natürliche atractylsaure Kali krystallisirt in kurzen dünnen prismatischen Nadeln, ist farb- und geruchlos, von bitterm Geschmack und löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Seine verdünnte wässerige Lösung wird nicht durch Chlorbaryum gefällt; eine concentrirte hingegen giebt einen Niederschlag von atractylsaurem Baryt, welcher in einem grossen Ueberschuss von Wasser und bei Zusatz von Salzsäure und Essigsäure löslich ist. Die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, in Folge der Bildung von Schwefelsäure. Zur selben Zeit bildet sich Valeriansäure und eine Zuckerart, welche die Fehling'sche Lösung reducirt. Bei längerem Erhitzen bleibt eine harzige Materie, welche in der Wärme flüssig, in der Kälte fest ist.

Um das Kalisalz darzustellen, behandelt man die gröblich gepulverte Wurzel mit kochendem Wasser. Der Rückstand, nach dem Verdampfen des Wassers, wird mit Alkohol von 85° aufgenommen und giebt Krystalle des Kalisalzes, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und mit Thierkohle gereinigt werden. Die Menge des Salzes in der trocknen Wurzel beträgt 0,5 p.C. Die Atractylsäure wird

Digitized by Google

durch Zersetzung des Bleisalzes (durch Fällung des Kalisalzes mit essigsaurem Blei erhalten), Filtriren vom Schwefelblei und Eindampfen der Lösung gewonnen. Sie ist farb- und geruchlos, von einem sehr sauren zusammenziehenden und zugleich bittern und süssen Geschmack. Sie röthet Lakmus und wird nicht durch Chlorbaryum gefällt. Zum Sieden erhitzt, bildet sie Schwefelsäure, Valeriansäure, Zucker und Harz. Es ist nicht möglich, die Säure in vollständig concentrirtem und zum Aufbewahren geeigneten Zustand zu erhalten.

Die Atractylsäure ist dreibasisch und bildet also drei Reihen von Salzen:

$$3RO,\bar{A}\,;\ (2RO + HO)\bar{A}\,;\ (RO + 2HO)\bar{A}.$$

Die Salze der ersten und zweiten Reihe sind krystallisirbar. Sie sind löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Die Salze der dritten Reihe können nur in Lösung von bestimmter Concentration erhalten werden, da sie sich leicht in ein Salz der zweiten Reihe und freie Säure umsetzen.

Die Formel der Atractylsäure, berechnet nach der Elementaranalyse der freien Säure und denen der Silber-, Baryt- und Kalisalze, ist: $S_4O_{12},C_{60}H_{52}O_{20}$.

Das natürlich vorkommende Kalisalz hat die Formel:

$$(2KO + HO)\bar{A}.$$

XXI.

Ueber eine dem Borneocampher homologe Verbindung.

Aus dem Patchouliöl scheidet sich, wenn es einige Zeit gestanden hat, und noch schneller bei Zusatz von Chlorcalcium, ein krystallinischer Körper ab, der sogenannte Patchoulicampher, der nach Versuchen von Gal (Compt. rend. t. 68, p. 406) mit dem Borneocampher homolog ist.

Nach der Analyse besitzt er die Formel $C_{30}H_{28}O_2$. Seine Dampfdichte bei 324° C. genommen ist 8,00, während die berechnete = 1,85 ist.

Der Campher ist ein fester Körper, welcher zwischen 54 und 55° C. schmilzt und bei 290° C. siedet; sein spec. Gew. bei 4,5° C. beträgt 1,051.

Digitized by Google

Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in einer grossen Menge Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungen bei langsamer Verdunstung in grossen regelmässigen Krystallen aus, welche die Form eines hexagonalen Prismas mit aufgesetzter sechsseitiger Pyramide besitzen.

Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab, und zwar lenkte 1 Grm. gelöst in 5,3 C.C. absoluten Alkohol in einer Röhre von 0,05 Mm. Länge die Polarisationsebene 9,1° nach links ab.

Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht eine zwischen 248 und 252° C. siedende Flüssigkeit, welche nach der Analyse ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{13}$ ist. Die Zusammensetzung konnte nicht durch eine Bestimmung der Dampfdichte controlirt werden, da sich der Körper einige Grade über seinen Siedepunkt erhitzt in polymere Verbindungen umwandelt.

Das Patchouliöl, aus welchem sich der Campher abgeschieden hatte, ging bei der Destillation fast vollständig zwischen 282 und 294° C. über und hat nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie der Campher. Bei der Einwirkung von Chlorzink liefert es denselben Kohlenwasserstoff wie dieser, woraus Vf. den Schluss zieht, dass beide Körper isomer sind. Das Oel lenkt ebenfalls die Polarisationsebene nach links ab, jedoch schwächer als der Campher, so dass unter den eben angeführten Bedingungen die Ablenkung nur ungefähr 3° betrug.

XXII.

Notizen.

1) Neue Bildung von Allylalkohol.

Tollens und Henniger theilen (Compt. rend. t. 68, p. 266) eine neue Methode mit, um den bis jetzt schwierig zu erhaltenden Allylalkohol in grösserer Menge darzustellen.

Bekanntlich wird die Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt, welche

Digitized by Google

letztere aus dem Gemenge durch Zusatz von Wasser oder einer neuen Quantität Oxalsäure und nachherige Destillation gewonnen werden kann. Fügt man jedoch zu dem Gemisch von Glycerin und Ameisensäure nichts hinzu und erhitzt weiter, so wirkt die Ameisensäure auf das Glycerin ein und bildet Allylalkohol, der in die Vorlage überdestillirt.

Zur Bereitung des letzteren erhitzten Vff. 4 Th. Glycerin mit Oxalsäure in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte. Die Entwickelung von Kohlensäure, welche anfangs lebhaft stattfindet, legt sich allmählich bei höherer Temperatur, bis sie bei 190° wieder beginnt, wobei zugleich der Geruch von Allylalkohol wahrzunehmen ist. Die Vorlage wird alsdann gewechselt und die Destillation bis 260° C. fortgesetzt. Das zwischen 190 und 260° übergehende Product wird mit kohlensaurem Kali von Wasser und ameisensaurem Allyl und mit festem Kali von Acroleïn befreit. Darauf wird die Flüssigkeit destillirt und, um das letzte Wasser zu entfernen, mit Aetzbaryt behandelt. Man erhält ein Fünftel der angewandten Oxalsäure an Allylalkohol.

Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, von stechendem Geruch; er siedet bei 91° C. Seine Bildung aus Oxalsäure und Glycerin besteht in zwei aufeinander folgenden Reactionen. Zuerst entsteht Glycerin-Ameisensäure, welche sich dann in Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure umsetzt:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.CO.H\end{cases} = C_3H_5OH + H_2O + CO_2.$$

Die erste Verbindung haben Vff. aus dem bis zu 290° C. erhitzten Gemenge von Glycerin und Oxalsäure isolirt. Sie siedet im luftleeren Raum bei 165° C. und zersetzt sich an der Luft erhitzt in Allylalkohol und Kohlensäure. Mit Wasser wird sie unter Bildung von Ameisensäure zersetzt.

Vff. haben noch andere Körper auf dieselbe Weise behandelt, um zu erfahren, ob die Reaction allgemeine Geltung habe. Phenol und Amylalkohol, welche mit Ameisensäure auf 280° C. erhitzt wurden, blieben jedoch unverändert.

Mannit ebenso behandelt, wurde bei 270° C. zersetzt; es entwickelt sich Kohlensäure und destillirt eine zwischen

Digitized by Google

250 und 270° C. siedende gelbe Flüssigkeit über, welche den Geruch der Parasorbinsäure besitzt.

2) Ueber Allylbromür.

Ueber das Allylbromür, welches Cahours und Hofmann durch Einwirkung von Bromphosphor auf Allylalkohol darstellten, dessen Eigenschaften jedoch wegen der geringen Menge des Materials nicht vollkommen festgestellt werden konnten, berichtet Tollens (Compt. rend. t. 68, p. 268) Folgendes:

Das Allylbromür ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, seine Dichte beträgt bei 0° C. 1,451, 1,4385 bei 15° C. und 1,3609 bei 62° C. Der Ausdehnungscoëfficient von 0—15° C. ist 0,0007136, von 15—62° C. 0,0011848; die Dichte berechnet für 10° C. ist 1,3489 und das spec. Vol. 89,7, obwohl es nach der Theorie von Kopp 88,3 sein müsste. Das Bromür siedet bei 70 unter einem Druck von 753 Mm. und hat nach der Analyse die Formel C_3H_5Br.

In seinen Eigenschaften hat es mit dem Allylchlorür und Jodür Aehnlichkeit und bildet mit diesen Körpern eine Reihe, welche dieselben Siedepunktsdifferenzen zeigt, wie man sie bei anderen Reihen constatirt hat.

	Chlorür		Bromür		Jodür
Allyl	C_3H_5Cl		C_3H_5Br		C_3H_5J
	44,5°	25,5°	70°	31°	101°
	1		1		1
	32,5°		29°		30°
Aethyl	C_2H_5Cl		C_2H_5Br		C_2H_5J
	12°	29°	40°	30°	71°

Das Allylbromür wird durch Kali- und Silbersalze zersetzt, mit Schwefelkalium erhitzt, bildet es Schwefelallyl, welches bei 140° siedet.

Das Sulfocyanallyl entsteht bei der Destillation des allylschwefelsauren Kalis mit Sulfocyankalium und ist identisch mit dem natürlichen Senföl.

Digitized by Google

3) Einwirkung von Jod auf einige Schwefelverbindungen.

Bekanntlich werden die Schwefelalkalien durch Einwirkung von Jod in der Weise zersetzt, dass Jod an Stelle des Schwefels tritt. Da bisher nur Beobachtungen an löslichen Schwefelverbindungen gemacht sind, haben Filhol und Mellier (Compt. rend. t. 67, p. 1199) einige Versuche mit unlöslichen Verbindungen angestellt, und zwar mit künstlichen und natürlich vorkommenden Körpern. Das Jod wurde theils trocken, theils gelöst in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. mit den Körpern in Berührung gebracht. Die Einwirkung ist eine lebhafte, besonders bei künstlich bereiteten Schwefelverbindungen, so dass es gefährlich ist, mit grösseren Mengen zu operiren. Die natürlich vorkommenden werden langsamer angegriffen, jedoch ist auch bei diesen bisweilen eine Temperaturerhöhung bemerkbar.

---

4) Ueber Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

Nach Versuchen von Berthelot (Compt. rend. t. 68, p. 334) können verschiedene Kohlenwasserstoffe durch die Einwirkung von krystallisirter Chromsäure, welche in wenig Wasser gelöst ist, direct und ohne Verlust an Kohlenstoff oxydirt werden und geben so zur Bildung von neutralen Körpern, Aldehyden und verwandten Verbindungen Veranlassung.

Reines und von Aetherdampf freies Aethylen wird durch das Reagens bei 120° C. langsam angegriffen und zwar unter Bildung von Aldehyd:

$$C_2H_4 + O = C_2H_4O.$$

Bei 100° C. oder in der Kälte findet keine Reaction statt.

Propylen wird leichter und fast bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Nach einigen Stunden Einwirkung hat sich eine ansehnliche Menge Aceton gebildet, nach der Gleichung:

$$C_3H_6 + O = C_3H_6O.$$

Amylen wird heftig angegriffen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Körpern, welche ohne

Digitized by Google

Zweifel von der Zersetzung eines Acetons, $C_5H_{10}O$, herrühren, welches man bei mässiger Einwirkung erhalten würde.

Acetylen wird in der Kälte unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt.

Krystallisirtes Camphen wird leicht in krystallisirten Campher umgewandelt,

$$C_{10}H_{16} + O = C_{10}H_{16}O,$$

und geht die Reaction leichter vor sich, als diejenige mit Platinmohr.

---

5) Zur Verwerthung des Chromalauns,

welcher bei der Darstellung von Anilinfarben und der Valeriansäure in grossen Mengen gewonnen wird und bisher unbenutzt geblieben ist, schlägt Jean (Compt. rend. t. 68, p. 198) Folgendes vor.

Der gepulverte und mit 3 Th. Kohlenpulver gemengte Alaun wird in irdenen Retorten zum Glühen erhitzt, wobei eine Zersetzung nach folgender Gleichung eintritt:

$$SO_3K_2O,3SO_3Cr_2O_3 + 3C = 3SO_2 + SO_3K_2O + Cr_2O_3 + 3CO.$$

Die entstehende schweflige Säure wird durch Flaschen mit Wasser oder kohlensauren Alkalien geleitet. Der Rückstand in der Retorte wird zerkleinert, mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, um das schwefelsaure Kali zu lösen, und dieses durch Krystallisation von dem Chromoxyd getrennt. Letzteres wird dann mit Wasser gewaschen und von diesem durch Glühen befreit. Um ein vollständig reines Product zu erhalten, wird es mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali zur Entfernung der ihm noch anhaftenden schwefligen Säure behandelt.

Das so erhaltene Chromoxyd ist von einer zu matt grünen Farbe, um als Farbmaterial dienen zu können, aber wegen seiner Reinheit eignet es sich ausgezeichnet zur Fabrikation von doppeltchromsaurem Kali.

Digitized by Google

6) Naphtalin und Anthracen (Paranaphtalin).

Die hohe Wichtigkeit, welche in jüngster Zeit das Naphtalin in der Farbstofftechnik erlangt haben, lassen es einem jeden Farbstofffabrikanten erwünscht erscheinen, diese beiden Substanzen möglichst rein im Handel beziehen zu können. Ganz so wie bei den Anilinfarben der Farbstofffabrikant das Anilin resp. das Nitrobenzol oder Benzol nicht selbst darstellt, sondern diese Arbeit anderen Fabriken überlässt, welche diese Substanzen in der geeigneten Reinheit zu verhältnissmässigen nicht zu hohen Preisen beschaffen, muss die Darstellung des reinen Naphtalin und Anthracen von der eigentlichen Farbendarstellung getrennt und besonderen Fabriken zugewiesen bleiben.

Wie schon früher bemerkt (H. Vohl, dies. Journ. **102**, 29 u. 31; Dingl. Journ. **186**, 138; Chem. Centralbl. 1867, p. 1636; Deutsche Industriezeit. 1867, p. 444 und Jahresber. der chem. Technologie von R. Wagner, Jahrg. XIII, 1868, p. 602) ist die Reinigung des Naphtalins mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Die Sublimation, welche bei den wenigen Fabriken, die Naphtalin liefern, fast allgemein noch in Gebrauch ist, liefert kein reines kreosot- und ölfreies Product, wie es erheischt wird (Siedepunkt zwischen + 216 und 218° C., Schmelzpunkt = + 79° C. und spec. Gew. = 1,1517 bei + 15° C.), erfordert einen grossen Zeitaufwand; ferner verlangt das Fabrikat in dieser voluminösen Form grosse Verpackungsgefässe, wodurch das Brutto-Gewicht und die Fracht unnütz vermehrt wird. Allen diesen Uebelständen wird durch meine Reinigungsmethode und Darstellung in Stangen oder Ziegelform entgegen getreten. Im Interesse der Farbstofffabrikanten mache ich auf die Firma Friedrich Gerhartz in Cöln aufmerksam, welche das Naphtalin in fester Form (Stangen und Ziegel) in grosser Schönheit und chemisch rein liefert.

Die Proben, welche mir zugeschickt wurden, habe ich geprüft und sie vollständig kreosot- und ölfrei gefunden. Auch liefert Gerhartz Anthracen in derselben Form und voraussichtlich nitrirte Derivate desselben. Anthracen ist

Digitized by Google

durch die wichtige Entdeckung der Herren C. Graebe und C. Liebermann aus demselben den Farbstoff der Krappwurzel darzustellen, für die Türkischroth-Färbereien von der grössten Wichtigkeit und von unberechenbarer Tragweite.

Cöln, im Juni 1869.

Dr. Herm. Vohl.

---

7) Neue Synthese des Phenols.

Bei einem Versuch, einen dem Acetylen C_2H_2 entsprechenden Alkohol, C_2H_2O, nach der von Kekulé, Dusart und Würtz aufgefundenen Methode darzustellen, ist Berthelot (Compt. rend. t. 68, p. 539) zu einer neuen Synthese des Phenols gelangt.

Zu dem Zweck wurde Acetylenschwefelsäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen dargestellt, und diese in das Kalisalz umgewandelt, welches sehr schwer krystallisirt und in gewöhnlichem Alkohol löslich ist. Das Salz mit schmelzendem Kali behandelt, gab nicht C_2H_2O, sondern das Phenol, C_6H_6O, in beträchtlicher Menge. Vf. erklärt die Bildung desselben durch eine molekulare Verdichtung, analog der des Acetylens im Benzol, indem zunächst 3 Mol., C_2H_2, sich zu Benzol vereinigen, und dieses dann durch Aufnahme von 2 Sauerstoff in Phenol übergeht.

$$\underbrace{3C_2H_2}_{\text{Acetylen}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}}.$$

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}}.$$

---

8) Ueber den Hartit von Oberdorf und den angrenzenden Gebieten von Voitsberg und Köflach in Steiermark.

Dieses von Haidinger in der Kohle von Oberhart bei Gloggnitz entdeckte Kohlenhydrat, C_3H_5, wurde auch in der Braunkohle des bezeichneten Districts der Steiermark reichlich vorgefunden und von Kenngott im Jahre 1856 beschrieben. Doch erlaubten die damals gesammelten Anbrüche der krystallinischen Masse keine genaue krystallographische

Bestimmung. Neuerliche Funde setzten Herrn J. Rumpf in Stand, einige physikalische Eigenschaften derselben genauer zu bestimmen und eine nicht geringe Anzahl ziemlich flächenreicher Kryställchen zu messen. Aus seinen zum Theil genauen, zum Theil approximativen Messungen ergab sich, dass die 4—8 Mm. grossen, in der Regel tafelförmigen Individuen nicht, wie der erste Anschein vermuthen lässt, dem monoklinischen, sondern dem *triklinischen* Systeme angehören.

In *optischer* Beziehung liess sich nur ermitteln, dass die Ebene der optischen Axen beinahe normal zu der herrschenden Tafelfläche ($\infty P\bar{\infty}$), welche zugleich Spaltungsebene ist, gerichtet sei. Schliffe herzustellen erlaubt die Natur der Substanz nicht. Deren Identität mit dem von Haidinger und Kenngott beschriebenen und von Schrötter analysirten Minerale wurde durch zwei, im Laboratorium des Joanneums von Herrn F. Ullik vorgenommene Elementarbestimmungen dargethan.

Bezüglich des Vorkommens der Krystalle und Aggregate in der lignitischen Braunkohle sei hier nur erwähnt, dass sich der Hartit als ein Zersetzungsproduct während der Metamorphose des Holzkörpers entwickelte, während die Formverhältnisse eines nebenbei reichlich einbrechenden, vom Jaulingit nicht verschiedenen Harzes auf dessen Entstehung während des Lebens der Bäume schliessen lassen.

Anz. d. Wien. Akad.

---

9) Kresylpurpursäure.

Herr Prof. Hlasiwetz hat der Wiener Akademie eine, in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Herrn Dr. E. v. Sommaruga „über die Kresylpurpursäure" überreicht. Mit diesem Namen bezeichnet der Verf. die, der Isopurpursäure (Phenylpurpursäure) homologe Verbindung, $C_9H_7N_5O_6$, deren Salze in derselben Weise aus der Trinitro-Kresylsäure durch die Einwirkung von Cyankalium entstehen, wie die Phenylpurpursäure-Salze aus der Pikrinsäure.

Der Verf. beschreibt das Verfahren der Darstellung und theilt die Analysen mehrerer Salze mit, welche die gegebene Formel bestätigen.

Digitized by Google

Sie haben in Eigenschaften und Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der Phenylpurpursäure.

Er weist zugleich nach, dass die, von Hlasiwetz zuerst angenommene Formel $C_8H_5N_5O_6$ für die Phenylpurpursäure, gegen welche Baeyer die wasserärmere $C_8H_3N_5O_5$ aufgestellt hatte, die richtige sei.

Weiter findet er, dass bei dem Zersetzungsprocess der Trinitrokresylsäure mit Cyankalium neben den kresylpurpursauren Salzen noch eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird, dergleichen man bei der Zersetzung der Trinitrophenylsäure nicht beobachtet.

Diese Verbindung ist nach angemessener Reinigung ein dunkelvioletter amorpher Körper, dessen Verhalten eine Analogie mit dem Indigo vermuthen lässt.

Eine analoge Verbindung von sehr schönem Aeusseren stellte Hlasiwetz aus dem Dinitronaphtol dar.

Das Studium dieser Körper wird fortgesetzt und seiner Zeit darüber ausführlich berichtet werden.

Anz. d. Wien. Akad.

---

10) Aminamide der Fettsäurereihe.

Herr Prof. Dr. Linnemann aus Lemberg hat der Wiener Akademie eine Abhandlung über die Aminamide der Fettsäurereihe vorgelegt. Der Verfasser hat hauptsächlich das Verhalten der von ihm nach einer einfachen Methode dargestellten Formamide, wie Aethylformamid etc. gegen wasserentziehende Mittel untersucht und dabei im Gegensatz zu den Angaben von Chapman und Smith gefunden, dass keine Carbylamine entstehen, sondern Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak auftritt. Aehnlich verhält sich auch Aethylacetamid; Diacetamid aber, gleichfalls nach einer neuen Methode erhalten, zerfällt in Acetonitril und Essigsäure.

Anz. d. Wien. Akad.

Digitized by Google

Gustav Werther,

ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Königsberg, geb. zu Rossla am Harz den 1. August 1815, während der letzten 17 Jahre Mitherausgeber dieses Journals, ist am 29. Juni d. J. zu Königsberg nach 14tägiger Krankheit verstorben.

Digitized by Google

XXIII.

Analyse des Tönnissteiner Heilbrunnens und des Tönnissteiner Stahlbrunnens im Brohl-Thale.

Von

Dr. R. Fresenius.

I. Der Tönnissteiner Heilbrunnen.

A. Lage und physikalische Verhältnisse.

Der Heilbrunnen, eine der wichtigsten und interessantesten Mineralquellen des Brohlthales, liegt etwa eine Viertelstunde von Tönnisstein, eine halbe Stunde von Brohl, dem Burgschloss Schweppenburg gegenüber, in einem kleinen lieblichen Seitenthale des romantischen Brohlthales.

Die Quelle kommt in der Tiefe aus einem engen, anderthalb Fuss tiefen Felsspalte. Dass die Quelle schon zu den Zeiten der römischen Herrschaft in Deutschland bekannt und verehrt war, davon geben die vielen römischen Münzen, welche man bei der Neufassung der Quelle im Jahre 1864 in der Tiefe fand, deutliches Zeugniss. Diese Neufassung ist in Stein ausgeführt. Auf dem die untere Fassung schliessenden Gewölbe sitzt ein Trichter, welcher in die das Wasser nach oben führende Röhre übergeht. Diese Röhre führt durch das Brunnenbassin einer zweiten ähnlichen Quelle und spendet das Mineralwasser in mässig starkem Strahle.

Das der Quelle entströmende Wasser ist ganz farblos, ganz klar, sehr gasreich, im Glase stark perlend. Es hat einen sehr angenehmen, erfrischenden, prickelnden, weichen und dabei durch seinen Kochsalzgehalt kräftigen, schwach eisenartigen Geschmack. An der Quelle und im Glase lässt das Wasser einen Geruch nicht erkennen, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche aber erinnert der Geruch des in grosser Menge entweichenden kohlensauren Gases eben etwas an Schwefelwasserstoff.

Die Wasserergiebigkeit ist mässig. Am 10. Mai 1868 füllte sich eine 2500 C.C. fassende Flasche in 44 Secunden; somit liefert die Quelle

Digitized by Google

in einer Minute 3,409 Liter Wasser,
in einer Stunde 204,5 „ „
in einem Tage 4908,0 „ „

Mit dem Wasser entströmt der Brunnenröhre freies Gas in erheblicher Menge. An dem gedachten Tage füllte sich ein 515,5 C.C. fassender Glaskolben einmal in 70 Secunden, bei einem zweiten Versuche in 67, also im Mittel in 68,5 Sec. Somit liefert die Quelle:

in einer Minute 0,4515 Liter freies Gas,
in einer Stunde 27,09 „ „ „
in einem Tage 650,16 „ „ „

Die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers steht somit zu der Menge des frei entströmenden Gases in dem Verhältnisse

100 : 13,2.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 10. Mai 1868 bei 19° C. Luftwärme gleich 10,8° C. oder 8,64° R.

Das spec. Gew. wurde nach der von mir für gasreiche Wasser empfohlenen Methode bestimmt. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 178). Es ergab sich bei 15° C. bestimmt, gleich 1,00598.

B. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser des Heilbrunnens trübt sich unter Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ziemlich rasch. Bei einer ruhig stehenden, grossen, nicht ganz gefüllten Flasche sieht man deutlich, wie das Trübewerden von oben nach unten fortschreitet. Es rührt diese Erscheinung, welche man in gleicher oder ähnlicher Art bei allen an kohlensaurem Eisenoxydul reichen Mineralwassern beobachtet, von dem Uebergange des Eisenoxyduls in Eisenoxyd her, welches sich anfangs in Verbindung mit Phosphorsäure und Kieselsäure auszuscheiden beginnt, später bei weitergehender Lufteinwirkung als Oxydhydrat niederfällt. Aus demselben Grunde setzt sich auch in dem Abflusscanale ziemlich reichlich ein ockriger Niederschlag ab.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das Wasser des Heilbrunnens also:

Digitized by Google

Lakmuspapier färbt sich beim Eintauchen in das Wasser violettroth, beim Trocknen an der Luft nimmt es seine blaue Farbe wieder an.

Curcumapapier bleibt beim Eintauchen in das Wasser unverändert, beim Trocknen färben sich die eingetaucht gewesenen Streifen braun.

Salpetersäure bewirkt erhebliche Kohlensäureentwicklung.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem durch Salpetersäure angesäuerten Wasser eine sehr starke Fällung.

Chlorbaryum bewirkt in dem durch Salzsäure angesäuerten Wasser einen ziemlich starken Niederschlag.

Ammon erzeugt einen starken, flockigen, weissen Niederschlag.

Ammon nach vorherigem Zusatz von *Chlorammonium* bewirkt keinen Niederschlag, setzt man aber nun *phosphorsaures Natron* zu, so entsteht ein reichlicher Niederschlag.

Oxalsaures Ammon erzeugt einen mässig starken Niederschlag.

Gerbsäure färbt das Wasser nach einiger Zeit violettroth, allmählich ganz tief.

Gallussäure färbt nach einiger Zeit blauviolett, nach längerer Zeit fast schwarz.

Bei Zusatz von *Jodkalium, Stärkekleister* und verdünnter *Schwefelsäure* trat weder sogleich noch auch nach einigem Stehen Blaufärbung ein (Abwesenheit von salpetrigsauren Salzen).

Die *qualitative Analyse des Wassers,* nach dem in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 12. Aufl., p. 335 ff. beschriebenen Verfahren ausgeführt, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Borsäure)
Strontian	Salpetersäure
Baryt	Chlor
Magnesia	Brom
Thonerde	Jod
Eisenoxydul	(Fluor, höchst geringe Spur)
Manganoxydul.	(Schwefelwasserstoff, kaum nachweisbare Spur).

Digitized by Google

Indifferente Bestandtheile:

(Stickgas)

(Organische Substanzen, in höchst geringen Spuren).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt.

Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist fast ganz reine Kohlensäure. 140 C.C. desselben hinterliessen, mit Kalilauge behandelt, nur eine unmessbare kleine Menge unabsorbirbaren Gases.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das dabei eingehaltene Verfahren war das in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., § 206 ff. angegebene. Die zur quantitativen Analyse benutzten Wassermengen entnahm ich am 10. Mai 1868 selbst der Quelle; sie wurden in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt und hier der Analyse unterworfen. — Die Bestimmung der Kohlensäure, welche nach § 208, 7 a. a. O. ausgeführt wurde, musste natürlich an der Quelle selbst vorbereitet werden. — Die nachstehende Analyse bezieht sich — was hier nochmals ausdrücklich bemerkt werden mag — nur auf das Wasser, welches die aus der Tiefe kommende Röhre spendet. Die neben derselben zu Tage tretende ähnliche Quelle ist bei *dieser* Untersuchung nicht berücksichtigt worden.

In Betreff der *Originalzahlen*, der *Berechnung* und *Controle* der Analyse, verweise ich auf die in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1869 unter dem Titel dieser Abhandlung erschienenen Broschüre, und theile hier nur die *Zusammenstellung der Resultate* mit.

In dem Tönnissteiner Heilbrunnen sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Digitized by Google

	In 1000 Gewth.	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,09900	0,76032
Schwefelsaures Natron	0,14763	1,13380
Chlornatrium	1,41489	10,86636
Jodnatrium	0,00001	0,00008
Bromnatrium	0,00080	0,00614
Salpetersaures Natron	0,00046	0,00353
Phosphorsaure Thonerde, Al_2O_3,PO_5	0,00013	0,00100
Phosphorsaures Natron, $2NaO,HO,PO_5$	0,00018	0,00138
Kohlensaures Lithion	0,00390	0,02995
Kohlensaures Natron	1,81999	13,97752
Kohlensaures Ammon	0,00533	0,04093
Kohlensaurer Baryt	0,00006	0,00046
Kohlensaurer Strontian	0,00006	0,00046
Kohlensaurer Kalk	0,38275	2,93952
Kohlensaure Magnesia	1,07426	8,25032
Kohlensaures Eisenoxydul	0,02138	0,16420
Kohlensaures Manganoxydul	0,00031	0,00238
Kieselsäure	0,02741	0,21051
Summe der festen Bestandtheile	4,99855	38,38886
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	1,49961	11,51700
Völlig freie Kohlensäure	2,39334	18,38085
Summe aller Bestandtheile	8,89150	68,28671

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Fluorcalcium (Spur), Borsaures Natron (geringe Menge), Organische Substanzen (höchst geringe Spuren), Stickstoff (Spur).

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewth.	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,09900	0,76032
Schwefelsaures Natron	0,14763	1,13380
Chlornatrium	1,41489	10,86636
Jodnatrium	0,00001	0,00008
Bromnatrium	0,00080	0,00614
Salpetersaures Natron	0,00046	0,00353
Phosphorsaure Thonerde, Al_2O_3,PO_5	0,00013	0,00100
Phosphorsaures Natron, $2NaO,HO,PO_5$	0,00018	0,00138
Doppelt kohlensaures Lithion	0,00622	0,04777
Doppelt kohlensaures Natron	2,57546	19,77954
Uebertrag	4,24478	32,59992

Digitized by Google

	In 1000 Gewth.	Im Pfd. = 7680 Gran
Transport	4,24478	32,59992
Doppelt kohlensaures Ammon . . .	0,00777	0,05967
Doppelt kohlensaurer Baryt	0,00008	0,00061
Doppelt kohlensaurer Strontian . . .	0,00007	0,00054
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,55116	4,23291
Doppelt kohlensaure Magnesia . . .	1,63697	12,57192
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul . .	0,02949	0,22648
Doppelt kohlensaures Manganoxydul .	0,00043	0,00330
Kieselsäure	0,02741	0,21051
Summe	6,49816	49,90586
Kohlensäure, völlig freie	2,39334	18,38085
Summe aller Bestandtheile	8,89150	68,28671

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: (Siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (10,8° C.) und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1269,6 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll 40,63 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 2065,1 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll 66,08 Kubikzoll.

C. Vergleichung der Resultate der neuen Analyse mit den Resultaten früherer Analysen.

Das Wasser des Heilbrunnens ist 1826 von Professor Dr. Gustav Bischof analysirt worden.

Im Folgenden stelle ich die Resultate der neuen Analyse mit denen der früheren Analysen zusammen:

1000 Gewth. Heilbrunnenwasser enthielten:

	1868 nach Fresenius	1826 nach Bischof
Schwefelsaures Kali	0,09900	
Schwefelsaures Natron	0,14763	0,30548
Chlornatrium	1,41489	1,66951
Jodnatrium	0,00001	
Bromnatrium	0,00080	
Salpetersaures Natron	0,00046	
Phosphorsaure Thonerde . . .	0,00013	
Uebertrag	1,66292	1,97499

Digitized by Google

	1868 nach Fresenius	1826 nach Bischof
Transport	1,66292	1,97499
Phosphorsaures Natron	0,00018	
Kohlensaures Lithion	0,00390	
Kohlensaures Natron	1,81999	1,74956
Kohlensaures Ammon	0,00533	
Kohlensaurer Baryt	0,00006	
Kohlensaurer Strontian	0,00006	
Kohlensaurer Kalk	0,38275	0,37448
Kohlensaure Magnesia	1,07426	1,09357
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,02138	0,11164
Kohlensaures Manganoxydul . .	0,00031	
Kieselsäure	0,02741	0,06785
Summe der festen Bestandtheile	4,99855	5,37209
Halbgebundene Kohlensäure . .	1,49961	
Ganz freie Kohlensäure	2,39334	
	8,89150	

Die Menge der freien Kohlensäure giebt Bischof zu 43,2 Kubikzoll im Civilpfund an. Die neue Analyse ergab 40,63 Kubikzoll völlig freie und 66,08 Kubikzoll freie und halbgebundene Kohlensäure im Civilpfund, gleich 32 Kubikzoll.

Aus dieser Vergleichung ergiebt sich das interessante Resultat, dass die Beschaffenheit des Heilbrunnenwassers sich seit dem Jahre 1826 nicht irgend erheblich geändert hat, denn die Abweichung im Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul, die allerdings höchst bedeutend ist, muss nach meiner festen Ueberzeugung lediglich der mangelhafteren Bestimmungsmethode zugeschrieben werden, deren man sich vor 40 Jahren zu bedienen pflegte. Seit man das kohlensaure Eisenoxydul in den Mineralquellen genau zu bestimmen weiss, erscheinen bekanntlich alle Eisenquellen in ihrem Eisengehalte im Vergleiche mit den älteren Analysen bedeutend ärmer, das heisst mit anderen Worten: die Methode, nach der man in älterer Zeit das Eisen in den Mineralwassern bestimmte, lieferte ein unrichtiges und zwar ein zu hohes Resultat, weil das abgeschiedene und zur Wägung kommende Eisenoxyd nicht rein war, sondern wohl meist etwas Kalk und Magnesia, auch wohl Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde und Manganoxyduloxyd in geringen Mengen enthielt.

So hohe Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul, wie

Digitized by Google

0,11164 in 1000 Th. Wasser, kommen in der That gar nicht vor, und selbst die daran reichsten Quellen enthalten nur etwa halb so viel, so z. B. der Stahlbrunnen in Schwalbach 0,06073, — die Trinkquelle in Pyrmont 0,05588, — die Driburger Quelle 0,05395 Th. kohlensauren Eisenoxyduls in 1000 Gewth. Wasser.

D. Charakter der Quelle.

Die Zusammensetzung des Heilbrunnenwassers ist eine ganz eigenthümliche.

Das Wasser ist ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt an doppeltkohlensaurem Natron, einen sehr hohen Gehalt an in kohlensaurem Wasser gelöster kohlensaurer Magnesia, einen hohen Gehalt an freier Kohlensäure und einen ganz ausserordentlich hohen an halbgebundener, d. h. an mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbundener Kohlensäure. Es enthält dabei ziemlich viel Chlornatrium und kohlensauren Kalk, während die schwefelsauren Alkalien zurücktreten. Der Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul ist im Vergleich zu dem Gehalte der stärkeren Eisenwasser nicht eben gross, der Gehalt an kohlensaurem Lithion dagegen relativ schon ziemlich erheblich.

Die Zusammensetzung des Wassers rechtfertigt und erklärt somit aufs Beste den längt und allgemein anerkannten diätetischen und therapeutischen Werth des Heilbrunnenwassers.

II. Der Tönnissteiner Stahlbrunnen.

A. Lage und physikalische Verhältnisse.

Der Tönnissteiner Stahlbrunnen (früher auch Wassenacher Stahlbrunnen genannt), liegt im Brohlthale etwa 20 Minuten oberhalb Tönnisstein. Die seit langer Zeit bekannte Quelle zieht in bedeutender Tiefe an dem nahe dabei liegenden Bergabhange hin und hatte früher eine Holzfassung. Im Jahre 1867 wurde die Quelle mit einer neuen Steinfassung versehen, welche oben geschlossen ist und in ein Rohr von 2,25 Zoll (preussischen Maasses) Durchmesser ausgeht, welches im

Digitized by Google

Quellenbassin 2 Fuss 4 Zoll über den Wasserspiegel hervorragt und das Wasser ausfliessen lässt.

Frisch der Quelle entnommen erscheint das Wasser ganz farblos und klar, gasreich und deshalb im Glase perlend. Es hat einen angenehmen, prickelnden, erfrischenden, eisenartigen Geschmack. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich viel Kohlensäure entbindet, lässt es einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennen.

Die Wassermenge ist ziemlich erheblich. Am 10. Mai 1868 fand ich, dass die Quelle in einer Minute 6,3 Liter lieferte. Somit giebt sie in einer Stunde 378 und in 24 Stunden 9072 Liter.

Auch die Menge des der Quelle frei entströmenden Gases ist ziemlich erheblich. Sie betrug nach meinen Messungen am genannten Tage in einer Minute 4,75 Liter. Somit liefert die Quelle in einer Stunde 285 und in 24 Stunden 6840 Liter, und es steht somit die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers zu der Menge des von ihr gelieferten freien Gases in dem Verhältnisse

100 : 75,4.

Die Temperatur des Wassers betrug am 10. Mai 1868 bei 18° C. Luftwärme 11,5° C. gleich 9,2° R.

Das spec. Gew. ergab sich, bei 15° C. bestimmt, gleich 1,00270.

B. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser des Tönnisteiner Stahlbrunnens trübt sich unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre zuerst weisslich, dann gelblich, später setzt sich ein ockerfarbener Niederschlag ab. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch an der Quelle; es findet daher im Quellenbassin und dem Abflusscanal eine bedeutende Ockerablagerung statt.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das Wasser des Tönnissteiner Stahlbrunnens also:

Blaues Lakmuspapier färbt sich in dem Wasser violettroth, beim Liegen und Trocknen an der Luft wird es wieder blau.

Curcumapapier bleibt im Wasser unverändert, färbt sich aber beim Trocknen an der Luft braun.

Digitized by Google

Salpetersäure bewirkt mässige Kohlensäureentbindung.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser anfangs nur mässige Trübung.

Chlorbaryum bringt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser anfangs eine Trübung hervor, allmählich setzt sich ein geringer Niederschlag ab.

Ammon erzeugt einen weisslichen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt sogleich einen weissen Niederschlag.

Gerbsäure färbt das Wasser bald rothviolett, allmählich fast schwarz.

Gallussäure färbt bald blauviolett, allmählich fast schwarz.

Bei Zusatz von *Jodkalium, Stärkekleister* und verdünnter *Schwefelsäure* trat weder sogleich noch auch nach einigem Stehen Blaufärbung ein (Abwesenheit von salpetrigsauren Salzen).

Die qualitative Analyse des Wassers wurde nach der Methode ausgeführt, welche ich in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 12. Aufl., p. 335 ff. beschrieben habe.

Es wurden folgende Bestandtheile nachgewiesen (die eingeklammerten wurden ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt).

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Borsäure)
Strontian	Salpetersäure
Baryt	Chlor
Magnesia	(Jod, geringe Spur)
Thonerde	(Brom, geringe Spur)
Eisenoxydul	(Fluor, Spur)
Manganoxydul.	(Schwefelwasserstoff, höchst geringe Spur).

Indifferente Bestandtheile:

(Organische Substanzen, sehr geringe Spuren)
(Stickgas).

Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist fast vollkommen reine Kohlensäure. 140 C.C. Gas wurden durch

Digitized by Google

Kalilauge bis auf ein Bläschen vom Durchmesser einer Erbse absorbirt.

Die *quantitative Analyse* führte ich nach derselben Methode aus, welche bei der Analyse des Tönnissteiner Heilbrunnens angewandt wurde, vergleiche p. 196 ff.

Das zur quantitativen Analyse erforderliche Wasser entnahm ich am 10. Mai 1868 selbst der Quelle. Dasselbe wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt und daselbst analysirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde der Natur der Sache nach an der Quelle vorbereitet.

In Betreff der *Originalzahlen*, der *Berechnung* und *Controle* der Analysen beziehe ich mich auf die oben bereits erwähnte Broschüre und theile hier nur die *Zusammenstellung der Resultate* mit.

Die im Tönnissteiner Stahlbrunnen enthaltenen Bestandtheile sind folgende:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewth.	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,05444	0,41810
Chlorkalium	0,03575	0,27456
Chlornatrium	0,00911	0,06996
Salpetersaures Natron	0,00102	0,00783
Phosphorsaures Natron, $2NaO,HO,PO_5$	0,00040	0,00307
Phosphorsaure Thonerde, Al_2O_3,PO_5	0,00045	0,00346
Kohlensaures Lithion	0,00030	0,00230
Kohlensaures Natron	0,63123	4,84785
Kohlensaures Ammon	0,00281	0,02158
Kohlensaurer Baryt	0,00009	0,00069
Kohlensaurer Strontian	0,00120	0,00922
Kohlensaurer Kalk	0,37552	2,88399
Kohlensaure Magnesia	0,70976	5,45096
Kohlensaures Eisenoxydul	0,03630	0,27878
Kohlensaures Manganoxydul	0,00269	0,02066
Kieselsäure	0,04107	0,31542
Summe der festen Bestandtheile	1,90214	14,60843
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,81568	6,26442
Völlig freie Kohlensäure	2,33600	17,94048
Summe aller Bestandtheile	5,05382	38,81333

Digitized by Google

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Fluorcalcium (Spur), Jod- und Bromnatrium (geringe Spuren), organische Substanzen (geringe Spuren), borsaures Natron (geringe Menge), Stickstoff (Spur).

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewth.	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,05444	0,41810
Chlorkalium	0,03575	0,27456
Chlornatrium	0,00911	0,06996
Salpetersaures Natron	0,00102	0,00783
Phosphorsaures Natron	0,00040	0,00307
Phosphorsaure Thonerde	0,00045	0,00346
Doppelt kohlensaures Lithion	0,00048	0,00369
Doppelt kohlensaures Natron	0,89325	6,86016
Doppelt kohlensaures Ammon	0,00410	0,03149
Doppelt kohlensaurer Baryt	0,00011	0,00084
Doppelt kohlensaurer Strontian	0,00156	0,01198
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,54075	4,15295
Doppelt kohlensaure Magnesia	1,08154	8,30623
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,05007	0,38454
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,00372	0,02857
Kieselsäure	0,04107	0,31542
Summe	2,71782	20,87285
Völlig freie Kohlensäure	2,33600	17,94048
Summe aller Bestandtheile	5,05382	38,81333

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (11,5° C.) und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1238,0 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll 39,62 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1670,2 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll 53,45 Kubikzoll.

Digitized by Google

C. Charakter des Tönnissteiner Stahlbrunnens.

Der Tönnissteiner Stahlbrunnen gehört zu den Eisenquellen von mittlerer Stärke*) mit mässigem Gehalt an doppelt kohlensaurem Natron und in kohlensaurem Wasser gelöstem kohlensauren Kalk und ziemlich erheblichem an in gleicher Weise gelöster kohlensaurer Magnesia. Von den bekannteren Eisenwassern steht es am nächstem dem Weinbrunnen zu Bad Schwalbach.

Ich stelle nachstehend die Resultate der Analysen beider Quellen zusammen. Die des Weinbrunnens zu Schwalbach entnehme ich meiner Schrift: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Mineralwasser, vierte Abhandlung: die Mineralquellen zu Langenschwalbach".

1000 Gewth. Wasser enthalten:

	Tönnissteiner Stahlbrunnen	Weinbrunnen zu Schwalbach
Schwefelsaures Natron		0,00619
Schwefelsaures Kali	0,05444	0,00747
Chlorkalium	0,03575	
Chlornatrium	0,00911	0,00863
Salpetersaures Natron	0,00102	
Phosphorsaures Natron	0,00040	Spur
Phosphorsaure Thonerde . . .	0,00045	
Kohlensaures Lithion	0,00030	
Kohlensaures Natron	0,63123	0,17338
Kohlensaures Ammon	0,00281	
Kohlensaurer Baryt	0,00009	
Kohlensaurer Strontian	0,00120	
Kohlensaurer Kalk	0,37552	0,39731
Kohlensaure Magnesia	0,70976	0,39711
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,03630	0,04191
Kohlensaures Manganoxydul . .	0,00269	0,00657
Kieselsäure	0,04107	0,04650
Summe der festen Bestandtheile	1,90214	1,08507
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene .	0,81568	0,47320
Kohlensäure	2,33600	2,71087
Summe	5,05382	4,26926

*) Die Angabe in Gustav Bischof's Analyse von 1826, dass das Wasser im Pfund 3,08 Gran kohlensaures Eisenoxydul enthalte,

Digitized by Google

Man erkennt bei der Vergleichung, dass an kohlensaurem Eisenoxydul das Wasser des Tönnissteiner Stahlbrunnens dem Weinbrunnen nur wenig nachsteht, in höherem Maasse ist dies beim kohlensauren Manganoxydul der Fall; dagegen ist das Wasser des Tönnissteiner Stahlbrunnens erheblich reicher an kohlensaurem Natron und an kohlensaurer Magnesia. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk und an freier und halbgebundener Kohlensäure ist in beiden Quellen fast gleich, schwefelsaure Alkalien und Chloralkalimetalle treten in beiden zurück.

XXIV.

Chemische Untersuchung des Lamscheider Mineral-Brunnens.

Von

Dr. R. Fresenius.

A. Lage und Geschichte des Brunnens *).

Der Lamscheider Mineralbrunnen, eine schon seit langer Zeit bekannte und vielgerühmte Mineralquelle, liegt auf dem Hundsrück, 1100 rheinl. Fuss über dem Rheinspiegel, unmittelbar an der Landstrasse, welche von Boppard nach Simmern führt und etwa drei Stunden vom Rhein entfernt. Der Brunnen sammt den dazu gehörenden Gebäuden und Grundstücken gehört zu dem nahe dabei liegenden kleinen Dorfe Lamscheid, welches einen Theil der Gesammtgemeinde Pfalzfeld bildet.

Der Gebrauch des Wassers der Lamscheider Quelle, oder wie sie ehemals durchgängig hiess, der Leininger Quelle, ist schon sehr alt, ohne dass sich mit historischer Gewissheit sagen lässt, in welche Zeit die Entdeckung der Quelle ge-

---

kann nur auf einem Irrthume beruhen, da Wasser von einem auch nur ähnlichen Eisengehalte gar nicht existiren. In der That enthält das Stahlbrunnenwasser zu Schwalbach, eine der stärksten Eisenquellen, im Pfund nur 0,466 Gran kohlensaures Eisenoxydul.

*) Die betreffenden Mittheilungen verdanke ich den Herrn Gerhardi & Cie. in Boppard, den Besitzer des Lamscheider Mineralbrunnens.

Digitized by Google

fallen sei. Gewiss aber ist, dass dieses Wasser als Heiltrunk und als Erfrischungstrank für die Gesunden unter dem Landvolk der dortigen Gegend, sowie unter den Einwohnern der umliegenden Städte schon in der Mitte des 16. Jahrhunderts, wahrscheinlich sogar noch früher bekannt war; denn Günther von Andernach, erst Trier'scher Leibarzt, später Professor zu Paris, rühmt in seinem im Jahre 1565 zu Strassburg herausgegebenen „commentarius de balneis et aquis medicatis etc." den Sauerbrunnen bei Leiningen, wie auch Theodor von Bergzabern (Tabernaemontanus) im Jahre 1583 in seiner allgemeinen Brunnenschrift „den guten und fürtrefflichen Leininger Sauerbrunnen" beschrieben hat.

Der Brunnen erhielt hierauf immer mehr Ruf und eine solche Beliebtheit unter den Bewohnern der Umgegend in weiteren Kreisen — von welchen er nur mit dem Namen des Sauerbrunnens ohne allen Beisatz bezeichnet wurde — dass sein Wasser bald, und schon im 17. Jahrhundert, auch in entferntere Gegenden zur Versendung kam.

Eine neue Periode, die glänzendste, begann für die Geschichte des Lamscheider Brunnens zu Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts unter der Regierung der verwittweten Reichsgräfin Maria Anna von der Leyen und zu Hohen Geroldseck, welche sich dieser Quelle für ihre eigenen kränklichen Gesundheitsumstände mit dem heilsamsten Erfolge bedient hatte. Aus Dankbarkeit und um diesem nun so lange schon verwahrlost gewesenen Gesundbrunnen wieder verdiente Anerkennung zu verschaffen, liess sie denselben ganz neu herstellen und baute ein Haus zum Logiren der Kurgäste und für die Wirthschaft (dasselbe, welches jetzt Herrn Gerhardi & Cie. gehört); sie legte bequeme Wege nach den nächstliegenden Dörfern an und gab dem Brunnen nunmehr nach dem neu erbauten Dorfe Lamscheid seinen jetzigen Namen. — Sie sorgte selbst dafür, dass das Wasser sowohl an der Quelle als auch in Strassburg und Paris, wohin sie es versandte, von Sachverständigen chemisch untersucht wurde. Die ersten Analysen, welche veröffentlicht worden sind, unternahmen der kurpfälzische Oberamtsphysikus Dr. Wanzel zu Simmern, Dr. Ratzen, Physikus zu St. Goar,

der berühmte Le Sage zu Paris und Bergrath und Professor Hecht in Strassburg.

Im Jahre 1784 und 1786 erschienen auch Nachrichten und Beschreibungen der Restauration und des zunehmenden Flors des Lamscheider Brunnens mit grossem Lob seiner Heilwirkungen in dem Journal von und für Deutschland.

Die Bemühungen der genannten Frau Gräfin von der Leyen hatten auch in wenigen Jahren einen so günstigen Erfolg, dass sich nicht nur eine grosse Anzahl Kurgäste zum Brunnentrinken einfanden, sondern dass auch die Versendung des Wassers in steinernen Krügen bis in weit entfernte Gegenden, insbesondere nach Lothringen, Elsass, Burgund, sowie nach der ganzen Pfalz und dem Oberrhein sehr beträchtlich wurde, so zwar, dass nach einigen Angaben bis zum Ausbruch der französischen Revolutionskriege jährlich an 180,000 Krüge Lamscheider Wasser versandt worden sind. Der Brunnen blieb indessen nicht lange unter unmittelbarer landesherrlicher Verwaltung, sondern wurde für 2000 Gulden verpachtet, wobei er nichts an seinem guten Zustande verlor.

Allein der Revolutionskrieg machte dieser glänzenden Periode des Brunnens zu bald ein Ende. Die Brunnengäste verloren sich mit dem Aufhören der gräflich von der Leyen'schen Regierung. Nach der französischen Occupation des linken Rheinufers und der Einverleibung des Leininger Ländchens in das Rheindepartement, wurde auch nicht mehr die gehörige Sorgfalt auf die Füllung und Versendung des Wassers gewendet. Vielleicht waren auch französischerseits noch andere Interessen dem thätigen Betrieb und der Versendung, und überhaupt der Erhaltung seines vorigen Flors entgegen. Und so gerieth diese Heilquelle und ihr Verbrauch, ohngeachtet sie in ihrer Güte nichts verloren hatte, nach und nach so in Verfall, dass schon bald nach Anfang dieses Jahrhunderts nicht mehr der achte Theil jener 180,000 Krüge versendet wurde.

Durch Verkauf des zur französischen Domäne gewordenen Brunnens an den Amtskeller Herrn Kalt im Jahre 1807, schien zwar für einige Zeit wieder etwas Leben in das

Digitized by Google

Brunnengeschäft zu treten, aber der Absatz wollte sich gleichwohl nicht viel weiter als auf die Umgegend erstrecken.

Im Jahre 1824 erwarb Herr D'Avis käuflich den Brunnen. Derselbe wendete sein ganzes Bestreben auf die Emporbringung der Quelle, indem er die chemische Analyse des Wassers durch Herrn Prof. Dr. Gustav Bischof in Bonn vornehmen, und eine Beschreibung seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften und Heilwirkungen von Dr. Chr. Friedr. Harless in Bonn herausgeben und verbreiten liess*). Herr D'Avis starb indessen, ehe er seine Pläne und Anlagen ausgeführt hatte und da die Nachfolger desselben weder Kenntniss vom Brunnengeschäfte noch die erforderliche Energie und Fonds zum Betriebe hatten, so geriethen auch die neuen Anlagen im Laufe der Jahre wieder gänzlich in Verfall.

Im Frühjahr 1868 vereinigten sich die Herren Moritz Gerhardi und Maximilian Schippus, erwarben käuflich den Brunnen nebst zugehörigen Gebäulichkeiten, eröffneten das Brunnengeschäft unter der Firma: Lamscheider Mineralbrunnen, Gerhardi & Cie. in Boppard am Rhein, und wenden ihre ganze Thätigkeit auf die Hebung des Lamscheider Heilbrunnen. —

Dem Wunsche dieser Herren entsprechend habe ich die genaue Untersuchung des Brunnens ausgeführt, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

B. Physikalische Verhältnisse.

Der Brunnen, dessen Fassung, wie aus dem Früheren erhellt, im Laufe der Jahre mangelhaft geworden war, wurde im Frühjahr 1868 neu, solid und zweckmässig in Stein gefasst; die Fassung geht vom Wasserspiegel an $12^1{}_2$ Fuss in die Tiefe und zwar bis in den blauen Thonschiefer, aus dem die Quelle zu Tage kommt. Der runde, mit einem Steinkranz versehene Brunnenschacht hat 0,795 Meter oder etwa $2^1/_2$ preussische Fuss lichte Weite.

Das Wasser der reichlich sprudelnden Quelle ist in

*) Vergleiche: Die Stahlquelle zu Lamscheid auf dem Hundsrück, beschrieben von Dr. Chr. Friedr. Harless und Dr. Gustav Bischof, Bonn 1827, in Commission bei H. Büschler jun.

Digitized by Google

starker Bewegung durch reichliche, grosse und kleine Gasblasen, welche in der ganzen Rundung des Brunnenschachtes fortwährend aufsteigen.

Das Wasser ist ganz farblos, ganz klar, im Glase stark perlend. Der Geschmack des Wassers ist stark prickelnd, sehr angenehm kohlensäuerlich, erfrischend, eisenartig. Einen Geruch hat das Wasser nicht und auch nach dem Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich viel Kohlensäure entbindet, lässt sich ein solcher nicht wahrnehmen.

Was die Ergiebigkeit der Quelle an Wasser betrifft, so fand ich bei wiederholten, am 2. August 1868 angestellten Messungen, dass dieselbe in einer Minute fast genau 10 Liter Wasser lieferte, somit in einer Stunde 600 Liter und in 24 Stunden 14,400 Liter.

Die Menge des der Quelle frei entströmenden Gases liess sich bei der Art ihrer Fassung nur annähernd bestimmen. Sie betrug am genannten Tage in einer Minute etwa 4 Liter. Somit steht die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers zu der des ihr frei entströmenden Gases in dem Verhältnisse 5 : 2.

Das frei ausströmende Gas ist fast reine Kohlensäure. 177 C.C. liessen nur 0,66 C.C. durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand.

Die Temperatur des Wassers fand ich an dem genannten Tage bei 20° C. Lufttemperatur sowohl bei directer Beobachtung des in das Wasser im Schachte gesenkten Thermometers als bei Prüfung des aus den Krahnen ablaufenden Wassers gleich 10,2° C. oder 8,16° R.

Das spec. Gew. des Wassers ergab sich, nach der von mir angegebenen Methode*) bestimmt, bei einer Temperatur von 23,7° C., gleich 1,00147.

C. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser der Lamscheider Mineralquelle zeigte — unmittelbar an der Quelle geprüft — zu Reagentien folgendes Verhalten:

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 178.

Digitized by Google

Lakmuspapier färbt sich in dem Wasser stark weinroth, beim Liegen an der Luft wieder blau; auch geröthetes Lakmuspapier nimmt, in gleicher Weise behandelt, blaue Farbe an.

Curcumapapier verändert seine Farbe im Wasser nicht, beim Trocknen an der Luft wird es deutlich braun.

Salpetersäure veranlasst mässige Kohlensäureentwicklung.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser nur ein Opalisiren.

Chlorbaryum lässt das mit Salzsäure etwas angesäuerte Wasser auch nach zweistündigem Stehen klar.

Ammon bewirkt eine gelblichweisse Trübung, allmählich einen gelblichweissen flockigen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt sogleich einen ziemlich erheblichen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron erzeugt in der von dem oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

Gerbsäure färbt das Wasser sehr bald violettroth, allmählich wird die Flüssigkeit undurchsichtig und fast schwarz.

Gallussäure lässt anfangs fast farblos, bald färbt sich die Flüssigkeit blauviolett, allmählich tief bis zum Undurchsichtigen.

Bei Zusatz von Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure tritt keine Blaufärbung durch Jodamylum ein (Abwesenheit salpetrigsaurer Salze).

Beim Kochen des Wassers entsteht ein krystallinischer, durch Eisenoxydhydrat gefärbter Niederschlag, — beim Stehen des Wassers in etwas Luft enthaltenden Flaschen bildet sich in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs auf das gelöste kohlensaure Eisenoxydul anfangs eine weissliche Trübung, allmählich ein geringer ockerfarbiger Niederschlag. Erhebliche Ockerbildung an der Quelle konnte ich, da die Quelle täglich mit grosser Sorgfalt gereinigt wird und die Abflusscanäle nicht zugänglich waren, nicht beobachten und somit auch nicht in den Besitz von Ocker aus der Quelle gelangen.

Die *qualitative Analyse des Wassers*, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 12. Aufl., §. 211 angegebenen Methode ausgeführt, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Digitized by Google

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Salpetersäure)
Strontian	Chlor
Baryt	(Brom)
Magnesia	(Jod).
Thonerde	
Eisenoxydul	
Manganoxydul.	

Indifferente Bestandtheile:

(Stickgas)

(Organische Substanzen, geringe Spuren).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt. — Cäsion, Rubidion, Borsäure, Fluor liessen sich in dem Abdampfungsrückstande von 150 Pfund Wasser nicht nachweisen.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das dazu erforderliche Wasser entnahm ich am 2. August 1868 selbst der Quelle. Es wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst vorbereitet und nach der von mir angegebenen Methode (Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 49) ausgeführt. Das Verfahren der gesammten Analyse war das in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., §. 206 ff. angegebene.

In Betreff der *Originalzahlen*, der *Berechnung* und *Controle* der Analyse beziehe ich mich auf die in C. W. Kreidel's Verlag 1869 unter dem Titel dieser Abhandlung erschienene Broschüre und theile hier nur die *Zusammenstellung der Resultate* mit.

In der Lamscheider Mineralquelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Gewth. Wasser:

Digitized by Google

Schwefelsaures Kali	0,004918
Schwefelsaures Natron	0,006995
Chlornatrium	0,005869
Kohlensaures Natron	0,049529
Kohlensaures Lithion	0,000802
Kohlensaures Ammon	0,000545
Kohlensaurer Kalk	0,380305
Kohlensaurer Baryt	0,000300
Kohlensaurer Strontian	0,000057
Kohlensaure Magnesia	0,195157
Kohlensaures Eisenoxydul	0,051755
Kohlensaures Manganoxydul	0,004897
Phosphorsaure Thonerde	0,000460
Thonerde, an Kieselsäure gebundene .	0,000034
Kieselsäure	0,034456
Summe der festen Bestandtheile	0,736079
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene .	0,312434
Kohlensäure, völlig freie	2,818499
Summe aller Bestandtheile	3,867012

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Salpetersaures Natron (Spur), Jod- und Bromnatrium (geringe Spuren), Organische Substanzen (geringe Spuren), Stickgas (Spur).

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet in 1000 Gewth. Wasser:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	0,004918
Schwefelsaures Natron	0,006995
Chlornatrium	0,005869
Doppelt kohlensaures Natron	0,070088
Doppelt kohlensaures Lithion	0,001279
Doppelt kohlensaures Ammon	0,000795
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,547639
Doppelt kohlensaurer Baryt	0,000367
Doppelt kohlensaurer Strontian . . .	0,000074
Doppelt kohlensaure Magnesia . . .	0,297382
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul . .	0,071386
Doppelt kohlensaures Manganoxydul .	0,006771
Phosphorsaure Thonerde	0,000460
Thonerde, an Kieselsäure gebundene .	0,000034
Kieselsäure	0,034456
Summe	1,048513
Kohlensäure, völlig freie	2,818499
Summe aller Bestandtheile	3,867012

Digitized by Google

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Siehe die Zusammenstellung a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

α. Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1474,2 C.C.

β. Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1637,6 C.C.

D. Vergleichung der Resultate der neuen Analyse mit den Resultaten früherer Analysen.

Die Kenntniss von der chemischen Zusammensetzung des Lamscheider Mineralwassers gründete sich bisher auf die 1826 von Prof. Dr. Gustav Bischof ausgeführte Analyse. Ich stelle im Folgenden die von demselben ermittelten Zahlen mit denen zusammen, welche die neue Analyse ergeben hat und zwar der besseren Vergleichung halber die Säuren und Basen ohne Bindung zu Salzen.

1000 Th. Lamscheider Wasser enthalten:

	a. nach Bischof 1826	b. nach Fresenius 1868
Freie und halbgebundene Kohlensäure .	2,979278	3,130938
Ganz gebundene Kohlensäure	0,260131	0,312434
Schwefelsäure	0,002163	0,006199
Salzsäure	0,002986	0,003660
Kieselsäure	0,023030	0,034456
Summe	3,267588	3,487687
Natron	0,027741	0,035136
Kali	0,000528	0,002660
Kalk	0,196729	0,212971
Magnésia	0,034670	0,092932
Eisenoxydul	0,080680	0,032124
Manganoxydul	0,005720	0,003023
Summe	0,346068	0,378846
Totalsumme	3,613656	3,866533

Fasst man die Menge der freien und gebundenen Kohlensäure, die des Kalks, des Natrons, wie die der fixen Bestandtheile überhaupt ins Auge, so ergiebt sich eine ziemliche Uebereinstimmung, doch erscheint das Wasser, wie es jetzt nach der neuen Fassung sich darstellt, gehaltreicher als das

Digitized by Google

von Bischof untersuchte. Bei einigen Bestandtheilen lässt sich — da Bischof die von ihm eingeschlagenen Methoden und die erhaltenen Originalzahlen mit grosser Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit mitgetheilt hat — genau nachweisen, dass die geringere Uebereinstimmung eine nothwendige Folge der mangelhafteren analytischen Methoden ist, die 1826 in Gebrauch waren, wie dies insbesondere für Kali, Magnesia und auch für Manganoxydul gilt.

Am grössten erscheint die Abweichung bei dem Eisenoxydul; doch muss ich in dieser Hinsicht bemerken, dass die in die oben gegebene Zusammenstellung aufgenommene Zahl nur auf einer einzigen Bestimmung Bischof's beruht, welche mit einer relativ sehr geringen Wassermenge vorgenommen wurde, während er bei einer zweiten Bestimmung, welche mit dem Rückstande von einer grösseren Wassermenge ausgeführt wurde, 0,03815 Th. Eisenoxyd oder 0,034335 Th. Eisenoxydul fand, somit eine Zahl, welche — wenn man die damals üblichen weniger genauen Bestimmungsmethoden berücksichtigt — mit der von mir jetzt gefundenen sehr befriedigend übereinstimmt.

Bischof erklärte sich die Abweichung in den von ihm ermittelten Eisenoxydulmengen durch die Annahme, dass bei der Bereitung des Abdampfungsrückstandes der grösseren Wassermenge, welche Herr Apotheker Schütz zu St. Goar vorgenommen hatte, Wasser verwendet worden sei, dessen kohlensaures Eisenoxydul theilweise bereits in Eisenoxydhydrat übergegangen, welches sich in den Krügen fest abgelagert habe und somit für die Analyse verloren gegangen sei. Da aber kein Grund zu der Annahme vorliegt, dass das von Herrn Apotheker Schütz benutzte Lamscheider Mineralwasser Wochen hindurch in Krügen gelegen habe, bevor es abgedampft wurde, so muss es dahin gestellt bleiben, ob die von Bischof gemachte Voraussetzung richtig war.

Ich habe diesen Gegenstand etwas eingehender besprochen, um darzuthun, dass die Behauptung eine sehr gewagte sein würde, es sei das Lamscheider Mineralwasser früher wesentlich reicher an kohlensaurem Eisenoxydul gewesen als jetzt.

Digitized by Google

E. Vergleichung des Lamscheider Mineralwassers mit anderen Mineralwassern.

Das Lamscheider Wasser erscheint als ein an kohlensaurem Eisenoxydul reiches, an freier Kohlensäure sehr reiches. Von den anderen Bestandtheilen sind nur kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia in etwas grösserer Menge zugegen, die Alkalisalze treten sehr zurück und besonders bemerkenswerth ist die ungewöhnlich kleine Menge von schwefelsauren Alkalien, weshalb das Lamscheider Wasser der Gefahr nicht unterliegt, durch Reduction der Sulfate schwefelwasserstoffhaltig und übelriechend zu werden.

Vergleicht man nun das Lamscheider Wasser zunächst in Betreff seines Gehalts an kohlensaurem Eisenoxydul mit anderen daran mehr oder weniger reichen Quellen, deren Eisengehalt durch neuere Analysen sicher festgestellt erscheint, so nimmt es eine Stelle zwischen den Schwalbacher Quellen ein, denen es überhaupt seinem ganzen Charakter nach nahe steht.

Es enthält nämlich, nur um einiger Eisenquellen zu erwähnen, nach meinen Untersuchungen, in 1000 Th. Wasser Theile kohlensauren Eisenoxyduls:

Der Stahlbrunnen zu Bad Schwalbach .	0,060733
Die Trinkquelle zu Pyrmont	0,055878
Die Trinkquelle zu Driburg	0,053946
Die Badequelle zu Pyrmont	0,053926
Die *Lamscheider Mineralquelle* . . .	0,051755
Die Paulinenquelle zu Bad Schwalbach .	0,048966
Der Weinbrunnen zu Bad Schwalbach .	0,041906

In Betreff des Gehalts an freier wie an freier und halbgebundener Kohlensäure nimmt das Lamscheider Mineralwasser eine der ersten Stellen ein, wie die folgende Zusammenstellung zeigen wird.

Es enthalten nämlich nach meinen Untersuchungen 1000 Th. Wasser Theile freier Kohlensäure:

Stahlbrunnen zu Bad Schwalbach . . .	2,981672
Lamscheider Mineralquelle	2,818499
Geilnauer Mineralquelle	2,786551
Kaiserbrunnen zu Bad Homburg . . .	2,761860

Digitized by Google

Weinbrunnen zu Bad Schwalbach . .	2,710873
Ludwigsbrunnen zu Bad Homburg . .	2,653440
Helenenquelle zu Wildungen	2,546290
Georg-Victorquelle zu Wildungen . .	2,508788
Helenenquelle zu Pyrmont	2,446661
Driburger Trinkquelle	2,433835
Pyrmonter Trinkquelle	2,395265
Tönnissteiner Heilbrunnen	2,393340
Wassenacher Mineralquelle	2,336000
Niederselterser Mineralquelle	2,235428
Selzer Mineralquelle	2,174504

und Theile freier und halbgebundener Kohlensäure:

Tönnissteiner Heilbrunnen	3,892950
Helenenquelle zu Wildungen	3,659160
Mineralquelle zu Geilnau	3,394454
Kaiserbrunnen zu Bad Homburg . . .	3,202610
Weinbrunnen zu Bad Schwalbach . .	3,184074
Stahlbrunnen zu Bad Schwalbach . . .	3,156426
Wassenacher Mineralquelle	3,151680
Lamscheider Mineralquelle	3,130933
Ludwigsbrunnen zu Bad Homburg . .	3,023670
Georg-Victorquelle zu Wildungen . .	2,936479
Trinkquelle zu Driburg	2,921458
Mineralquelle zu Selz	2,910359
Niederselterser Mineralquelle	2,845734
Helenenquelle zu Pyrmont	2,790530
Trinkquelle zu Pyrmont	2,765622

F. Versendung des Lamscheider Wassers.

Das Lamscheider Wasser kommt in Krügen zur Versendung und eignet sich hierzu sehr gut, da es, wie oben schon erwähnt, in Folge seines geringen Gehalts an schwefelsauren Salzen bei längerem Aufbewahren nicht schwefelwasserstoffhaltig und dadurch übelriechend wird. — Entnimmt man Lamscheider Wasser Krügen, welche viele Monate gelegen haben, so erscheint es so gasreich, frisch und wohlschmeckend wie das unmittelbar aus der Quelle geschöpfte.

Natürlich theilt auch das Lamscheider Mineralwasser mit allen an kohlensaurem Eisenoxydul reichen Wassern die Eigenschaft, dass es — in Luft enthaltende Krüge gefüllt und mit einem kleinen Luftraume im oberen Theile des Kruges in Berührung — allmählich das ursprünglich gelöste Eisenoxydul

Digitized by Google

in einem dem einwirkenden Sauerstoff entsprechenden Maasse verliert. Das kohlensaure Eisenoxydul geht hierbei in Eisenoxydhydrat über und scheidet sich an den Wandungen des Kruges ab und zwar legt es sich so fest an, dass das Wasser bis auf den letzten Rest klar und frei oder fast frei von Ockerflocken abgegossen werden kann. Der Wohlgeschmack des Wassers leidet hierdurch nicht allein nicht, sondern er wird den Meisten erhöht erscheinen, da die Mehrzahl der Menschen einen stark eisenartigen Geschmack der kohlensauren Wasser nicht liebt.

Bei nach der gewöhnlichen Art gefüllten Krügen, welche 6 Monate gelegen hatten, fand ich, dass durchschnittlich 30 p.C. des kohlensauren Eisenoxyduls noch in Lösung und folglich 70 p.C. in unlösliches Eisenoxydhydrat umgewandelt waren.

Soll das kohlensaure Eisenoxydul in dem Lamscheider Mineralwasser ganz gelöst bleiben, so darf man die Krüge nur vor dem Einfüllen des Wassers mit Kohlensäure füllen und die Luft im oberen Raume des Kruges durch Kohlensäure ersetzen, d. h. die Füllungsmethode anwenden, welche ich in Bad Schwalbach eingeführt habe. Vergleiche: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Mineralwasser von Dr. R. Fresenius, IV. Die Mineralquellen zu Langenschwalbach, p. 163.“ (Dies. Journ. **64**, 335.)

XXV.

Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Unter den Zersetzungsproducten des Conglutins (dem Proteïnkörper der Lupinen und Mandeln) fand ich*) neben

*) Dies. Journ. **103**, 233—238.

Digitized by Google

Glutaminsäure, die aus der in geeigneter Weise behandelten Zersetzungsflüssigkeit leicht auskrystallisirte, noch eine, aus dem rückständigen sauren Syrup nur dadurch zu gewinnende Säure, dass man diesen mit kohlensaurem Baryt sättigte, darnach das gebildete Baryumsalz mit Weingeist fällte und den durch wiederholtes Lösen und Fällen möglichst gereinigten Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzte. In gleicher Weise erhielt man aus Erbsen- und Saubohnenlegumin, ohne dass jedoch in irgend einem Falle eine Krystallisation von Glutaminsäure vorausging, eine Säure, die, isolirt in ihren Eigenschaften wie in ihrer Zusammensetzung, mit jener aus Conglutin erhaltenen fast genau übereinstimmte.

Es ergab sich für die Säure 1) aus Conglutin, 2) aus Erbsen- und Saubohnenlegumin die Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel
C	39,59	39,34	39,46
H	6,19	6,09	6,14
N	12,12	11,97	12,04
O	42,10	42,60	42,36

wonach es den Anschein hatte, als ob die verschiedenen Präparate die gleiche und eine ungemischte, der Succinaminsäure nahe stehende Substanz darstellten. Durch einige vorläufige Versuche, die Natur derselben einigermaassen festzustellen, konnte nur so viel ermittelt werden, dass sie nicht Succinaminsäure ($C_4H_7NO_3$) sei, und ich nahm, da die nähere Untersuchung abgebrochen werden musste, Veranlassung für sie den Namen Legaminsäure in Vorschlag zu bringen.

Aus einer vorläufigen Mittheilung in dies. Journ. **106**, 445 ist nun bereits bekannt, dass sich diese Legaminsäure als ein Gemenge von Asparaginsäure und Glutaminsäure mit einer dritten Substanz, deren Natur und Zusammensetzung noch nicht genauer ermittelt ist, erwiesen hat. Im Folgenden sind die einzelnen Ergebnisse der Untersuchung mitgetheilt.

Da das von früheren Darstellungen herrührende Material zu den verschiedenen Untersuchungen und Analysen nicht ausreichte, war ich genöthigt, grössere Mengen des Säuregemisches darzustellen und will über diese Darstellung folgendes bemerken.

Digitized by Google

Darstellung des Säuregemisches aus Legumin.

Aus gepulverten Saubohnen (Samen von *Vicia faba*) wurde zunächst nach dem von mir früher mitgetheilten Verfahren*) Legumin dargestellt und aus 4000 Grm. des Materials 505 Grm., also 12½ p.C., reine, vollkommen weisse trockne Substanz gewonnen.

Hiervon wurden je 250 Grm. mit reiner Schwefelsäure (3 Th. Hydrat und 6 Th. Wasser auf 1 Th. Substanz) in der Weise behandelt, dass man die fein gepulverte Substanz in das noch heisse Gemisch von Säure und Wasser eintrug, durch anhaltendes Schütteln gut durcheinander mengte und dann die das Ganze enthaltende Kochflasche in ein grosses mit kochendem Wasser gefülltes Wasserbad stellte, worin es vom Abend bis zum Morgen stehen blieb. Das Legumin fand sich am Morgen vollständig gelöst, die Lösung schäumte, zum Kochen erhitzt, nicht mehr, es genügte 4—5stündiges Kochen, um den erwünschten Grad der Zersetzung herbeizuführen und wurde dies jedesmal unterbrochen, wenn heftiges Stossen der Flüssigkeit eintrat und die entweichenden Gase, unter denen sich SH bemerklich machte, einen sehr penetranten Geruch zeigten.

Die Abkochung wurde nun der Behandlung unterworfen, wie ich sie früher bereits bei Gewinnung der Glutaminsäure und der Legaminsäure angegeben habe, die zuletzt durch SH vom Blei befreite Lösung bis auf ⅓ des Volumens der angewandten verdünnten Säure eingedampft. Aus dem Eindampfungsrückstand schied sich bei 24stündigem Stehen in der Kälte *fast alles Tyrosin* in kleinen, strahligkrystallinischen Warzen, durch Filtriren leicht abzuscheiden, ab, bei weiterem allmählichen Einengen bis zu etwa ⅕ oder ⅙ des anfänglichen Volumens, *Leucin in grosser Menge* als grobkörnige weisse Masse**).

*) Dies. Journ. **103**, 68—71 u. 201—204.

**) Die Ausscheidung des Leucins beginnt schon während des Eindampfens; nach genügender Concentration krystallisirt es bei etwa eintägigem Stehen des Rückstandes in der Kälte leicht und beinahe vollständig aus.

Digitized by Google

Während das Tyrosin hierbei in sehr reinem Zustande und fast farblos gewonnen wird, ist das Leucin, wenn auch nur wenig gefärbt durch zurückgehaltene Mutterlauge, doch nicht rein, sondern enthält namhafte Mengen der Aminsäuren, die durch dasselbe Verfahren, nach welchem man sie aus dem Flüssigkeitsrest gewinnt, davon getrennt werden können: Sättigen der wässerigen Lösung des Leucins mit kohlensaurem Baryt und Fällen der gebildeten Baryumsalze mit Spiritus; Leucin bleibt hierbei gelöst. — 500 Grm. Legumin gaben circa 10 Grm. Tyrosin und gegen 60 Grm. unreines (mit Aminsäuren gemengtes) Leucin.

Das Leucin wurde mit wenig möglichst kaltem Wasser gewaschen; die durchfiltrirte Lösung mit der Waschflüssigkeit gemischt, nun in jedem Falle 3 Wochen bei niederer Temperatur sich selbst überlassen, *gab niemals eine Krystallisation* von *Aminsäuren*, wie auch früher bereits bei Erbsen- und Saubohnenlegumin beobachtet war, während bei *Anwendung der Kleberproteïnstoffe* oder des *Conglutins* aus Lupinen und Mandeln, *unter gleichen Verhältnissen stets beträchtliche Mengen reiner Glutaminsäure in harten Krystallkrusten auskrystallisirten.*

Die Lösung wurde daher, zur Gewinnung der Aminsäuren, nach Verdünnen mit Wasser kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigt, darnach durch Eindampfen wieder etwas concentrirt und schliesslich mit so viel Spiritus gemischt, dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit etwa 60 bis 70 p.C. Tr. betrug. Hierbei entstand stets ein reichlicher Niederschlag, wesentlich nur die Baryumsalze der Säuren enthaltend, welcher sich bald als zähe trübe Masse an die Gefässwände festsetzte, so dass die verbliebene bräunliche Lösung nach einigen Stunden vollständig abgegossen werden konnte. Zur Reinigung löste man den Niederschlag wiederholt in Wasser und fällte mit Spiritus, fällte dann aber aus den in Wasser gelösten Salzen den Baryt durch Schwefelsäure vollständig aus (unter Vermeidung von grösserem Ueberschuss an Schwefelsäure) und dampfte die Säurelösung bis zur Syrupsdicke ein.

Die syrupdicke, stark bräunlich gefärbte Masse erstarrte bei 1- bis 2tägiger Ruhe in der Kälte theilweise und schied

Digitized by Google

eine dichte, aus krystallinischen Knollen bestehende Kruste ab, während ein beträchtlicher Antheil noch flüssig war, der abgegossen, jedoch bei längerem Stehen über Schwefelsäure noch weitere Mengen der knolligen Substanz lieferte. Den festen und den auch zuletzt noch flüssigen Antheil habe ich, um die Säuren daraus in reinem Zustande zu gewinnen, getrennt behandelt, was indessen nicht unbedingt nöthig ist.

I. Darstellung und Eigenschaften der Asparaginsäure und ihrer Salze.

Die in dichten krystallinischen Knollen erhaltenen Krusten bestehen wesentlich aus Asparagin- und Glutaminsäure, so wie einer dritten, wie es scheint, nicht krystallisirenden Säure. Das Gemisch, die frühere Legaminsäure darstellend, löste sich in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht auf, viel leichter, als Asparaginsäure oder Glutaminsäure im reinen Zustande, scheidet sich aus der erkaltenden Lösung aber immer wieder in Knollen oder Warzen ab, auch wenn diese wiederholt umkrystallisirt werden; es gelang daher auf diesem Wege nicht, die Gemengtheile zu erkennen und zu scheiden.

In befriedigender Weise wurde dies durch Behandlung mit 50—60procentigem Weingeist erreicht. Wird die Masse mehrere Male mit solchem ausgekocht, so werden beträchtliche Mengen der Substanz gelöst, während ein schwerlöslicher weisser Rückstand bleibt, der, in kochendem Wasser gelöst, durch wenig reiner Kohle entfärbt, und indem man die Lösung im Wasserbade langsam erkalten lässt, nach 12 bis 24 Stunden in *schönen glänzenden, farblosen* und *klaren Prismen* krystallisirt (1. Krystallisation). Man kann diesen bereits hinlänglich ausgekochten Rückstand, welcher fast reine Asparaginsäure ist, auch in sehr viel kochendem Weingeist lösen und erhält, stellt man die Lösung mehrere Wochen kalt, die Säure ebenfalls in schönen Prismen; dies gelingt jedoch nur, wenn die Säure schon sehr rein ist, sehr unreine giebt ebenfalls Warzen oder kleine Knollen, und ist, wegen der Schwerlöslichkeit in 60—70procentigem Weingeist, nur für kleine Mengen anwendbar.

Die weingeistigen Abkochungen scheiden beim Erkalten

Digitized by Google

grosse Mengen weisser, aus kleinen Knollen bestehender Substanz ab; eine gleiche Masse giebt der noch syrupöse Rest des rohen Säuregemisches, wenn derselbe mit 70procentigem Spiritus behandelt wird. Man vereinigt diese mit Weingeist etwas ausgewaschenen Fällungen, kocht sie mit verhältnissmässig geringeren Mengen Weingeist bis zur Bildung eines schwerlöslichen Rückstandes aus, verfährt mit diesem wie oben und erhält darnach eine neue Quantität prismatischer Asparaginsäure (2. Krystallisation).

Aus den heissen weingeistigen Lösungen scheiden sich zwar wieder beträchtliche Quantitäten knolliger Substanz ab; dieselbe kann aber, von der Mutterlauge getrennt, durch Weingeist nicht weiter zerlegt werden, da das Säuregemisch, obgleich es noch bemerkliche Mengen Asparaginsäure enthält, sich darin beim Kochen leicht auflöst und nur wenig verändert durch Erkaltung wieder auskrystallisirt. In der Regel aber gewinnt man noch einen Theil Asparaginsäure, wenn dieses Gemisch in einer geeigneten Menge Wasser im Wasserbade gelöst, mit wenig reiner Thierkohle entfärbt und langsam erkaltet wird; hierbei kommt es darauf an, dass man die Wassermenge richtig trifft; auch krystallisirt die Säure erst nach längerer Zeit (3. Krystallisation). Will man aus der Mutterlauge diese noch gewinnen, so empfiehlt es sich, sie zusammen mit den Rückständen der sämmtlichen alkoholischen Mutterlaugen, welche vorwiegend Glutaminsäure und die unkrystallisirbare Substanz enthalten, zu verarbeiten.

Die wässerigen Lösungen von der 1. und 2. Krystallisation dampft man am besten zur Trockne und löst dann von Neuem in geringeren Mengen heissen Wassers. Die nach dem Auskrystallisiren prismatischer Säure verbleibende Flüssigkeit kann mit den übrigen Mutterlaugen vereinigt werden.

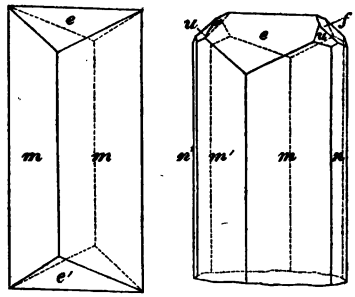
Etwas schneller als nach dem bezeichneten Verfahren kommt man zum Ziel, wenn die Mutterlaugen der verschiedenen Krystallisationen mit sehr viel Wasser verdünnt mit überschüssigem Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupfer gekocht und dann rasch filtrirt werden; das asparaginsaure Kupfer, fast unlöslich in kaltem und schwer löslich selbst in

Digitized by Google

kochendem Wasser, scheidet sich bald ab, während die Kupferverbindungen der sonstigen Beimengungen gelöst bleiben und kann durch wiederholtes Auflösen in viel kochendem Wasser und Erkalten der Lösung leicht sehr rein erhalten werden. Das Kupfersalz wird unter heissem Wasser durch SH zersetzt. Da dasselbe sehr schwer löslich ist, so lässt sich diese Trennung der Säure von den übrigen Körpern jedoch nur anwenden, wenn es sich um Abscheidung kleiner Quantitäten derselben handelt.

Krystallform der Säure. Die Krystalle der Säure zeigen mit Ausnahme der aus Kupfersalz dargestellten die Form rhombischer Prismen, die, vollkommen farblos, klar und glänzend, meist gut ausgebildet sind und bis 5 Mm. Länge haben. Herr Prof. G. vom Rath entsprach gern meinem Wunsche, dieselben krystallographisch genauer zu untersuchen und theilt über die Ergebnisse der Untersuchung folgendes mit.

Asparaginsäure.



„*Krystallsystem* rhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0,7929 : 1 : 0,54333.

Fundamentalwinkel:

$e : e' = 122^0\ 58'$

$e : m = 111^0\ 58'$.

Beobachtete Formen:

$m = (a : b : \infty c)$

$n = (a : {}^1/_3 b : \infty c)$

$e = (a : c : \infty b)$

$u = (a : {}^3/_5 b : c)$

$f = ({}^3/_5 b : c : \infty a)$.

Digitized by Google

Berechnet: $m : m' = 103^0\ 10^2/_3'$.

Die Krystalle stellen meist nur die Combination des vertikalen Prismas *m* mit dem Querprisma *e* dar, seltener treten die Flächen *n*, *u* und *f* hinzu."

Die Säure von dieser Krystallform der 1. und 2. Krystallisation ist, wie die Analysen 1—4 zeigen, noch nicht rein; nur die prismatische Säure aus mit Weingeist wiederholt ausgekochter in viel Spiritus gelöster Substanz, so wie die durch Wiederauflösen in Wasser erhaltene, erweist sich als fast reine Asparaginsäure (Analyse 5—7).

Beim Umkrystallisiren des weniger reinen Präparats geschieht es nur selten, dass sie wieder in rhombischen Prismen erscheint, *meist krystallisiren aus der Lösung rectanguläre farblose Blätter, von sehr geringer Dicke*, häufig so dicht zusammengeschichtet, dass sie ein perlmutterglänzendes Ansehen bieten. In *derselben Form erhält man sie immer aus Kupfersalz* durch Zersetzung desselben mittelst SH. Obwohl es nun in einigen Fällen gelang, wieder Prismen zu erhalten, *so gelang es doch niemals, die blätterige Säure durch Umkrystallisiren wieder in die prismatische Form überzuführen;* es scheint demnach, dass nur die noch nicht ganz reine Säure und aus nicht ganz reinen, verdünnten Lösungen in der Form von Prismen krystallisirt; in den meisten Fällen bilden sich die Krystalle sehr langsam, so dass man die Flüssigkeiten, aus welchen sie sich ausscheiden, oft 8—14 Tage stehen lassen muss.

Die blätterigen Krystalle waren nicht messbar, es konnte daher ihre Form nicht genauer bestimmt werden; da das optische Verhalten aber bei beiden Krystallformen gleich ist, so darf wohl geschlossen werden, dass die rectangulären Tafeln oder Blätter ebenfalls dem rhombischen System angehören.

Zusammensetzung der Säure. Die Säure konnte, über SO_3 getrocknet, bis 160° und darüber erhitzt werden, ohne dass ein merkbarer Gewichtsverlust eintrat.

Zur Analyse wurden genommen:

A) *prismatische Säure* von der 1. und 2. Krystallisation; Analyse 1—4;

Digitized by Google

B) desgl., durch Umkrystallisiren aus Spiritus gewonnen; Analyse 5—7;

C) *blättrige Säure,* 1. Krystallisation beim Umkrystallisiren von 6 Grm. Säure in 500 C.C. Wasser (8 und 9);

D) *prismatische Säure,* durch Umkrystallisiren solcher Säure in Wasser erhalten (Analyse 10 und 11).

Bei den Analysen 6—7 war eine $15^3/_4$ Cm. lange Spirale aus feinem, netzförmig aufgewickelten Silberdraht angewendet worden, bei den übrigen C- und H-bestimmungen dagegen Spiralen von Kupferdraht.

1) 0,268 Grm. gaben 0,3573 CO_2 und 0,1322 H_2O.
2) 0,2568 Grm. gaben 0,3453 CO_2 und 0,1354 H_2O.
3) 0,3067 Grm. gaben 0,252 Pt = 0,03565 N.
4) 0,3132 Grm. gaben 0,262 Pt = 0,03707 N.
5) 0,2657 Grm. gaben 0,3408 CO_2 und 0,1366 H_2O.
6) 0,2255 Grm. gaben 0,2989 CO_2 und 0,1173 H_2O.
7) 0,2685 Grm. gaben 0,2072 Pt = 0,02931 N.
8) 0,2268 Grm. gaben 0,2987 CO_2 und 0,1167 H_2O.
9) 0,2615 Grm. gaben 0,2023 Pt = 0,02862 N.
10) 0,2203 Grm. gaben 0,1726 Pt = 0,02442 N.
11) 0,2567 Grm. gaben 0,3385 CO_2 und 0,1303 H_2O.

Auf Procente berechnet ergaben diese Zahlen:

	A.				B.			C.		D.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
C	36,34	36,64	—	—	36,10	36,10	—	36,00	—	—	36,00
H	5,48	5,85	—	—	5,72	5,77	—	5,72	—	—	5,64
N	—	—	11,62	11,83	—	—	10,92	—	10,94	11,08	—
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Da die Präparate zu den Analysen 1—4 offenbar noch nicht hinlänglich rein waren, so ziehe ich das Mittel nur aus den Analysen 5—11, woraus es sich wie folgt ergiebt:

	Säure aus Legumin	*Asparaginsäure* ber. nach der Formel $C_4H_7NO_4$
C	36,05	36,09
H	5,71	5,26
N	10,98	10,53
O	47,26	48,12

Optisches Verhalten der Säure. Die rhombisch krystallisirende Asparaginsäure dreht, nach Pasteur's Untersuchun-

Digitized by Google

gen, in Salpeter- oder Salzsäure gelöst, die Polarisationsebene nach rechts, in Alkalien gelöst dagegen nach links. Prof. Landolt prüfte nun die von mir dargestellte *prismatische* und *blättrige* Säure auf ihr Rotationsvermögen und fand *beide*, in Salpetersäure gelöst, *stark rechtsdrehend*. Für die blättrige Säure, das reinere Präparat, wurde von Prof. Landolt die Drehung genauer bestimmt.

„1,6068 Grm. Säure wurden in verdünnter Salpetersäure zu 33,891 Grm. Flüssigkeit gelöst; 1 Gewth. Lösung enthielt demnach 0,04711 Säure = E. Das spec. Gew. der Lösung betrug bei 20° 1,048 = δ.

Das Drehungsvermögen wurde zunächst mit Hülfe eines Wild'schen Polaristrobometers bestimmt, unter Anwendung einer Natronflamme. Die Drehung ergab sich im Mittel von 14 Ablesungen zu 2,47° $\pm$ 0,04 Kreistheilung, bei einer Temperatur der Flüssigkeit von 20°.

Länge der Flüssigkeitssäule = 2 Dm. = l.

Darauf wurde die Ablenkung der nämlichen Flüssigkeit in einem Soleil'schen Saccharimeter, ebenfalls in einem Rohr von 2 Dm. Länge und der Temperatur 20° bestimmt. Die Ablenkung ergab sich zu + 11,6° $\pm$ 0,5. Da 1 Grad der Soleil'schen Scala 0,2172 Graden der Theilung am Wild'schen Instrument entsprechen, so betrug auf letztere reducirt die beobachtete Ablenkung 2,52°.

Als Mittel der mit beiden Instrumenten erhaltenen Drehung kann gesetzt werden 2,50° = α.

Berechnet man nun das specifische Drehungsvermögen der Säure nach der Biot'schen Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{E.\delta.l},$$

so ergiebt sich:

$$[\alpha]_D = + 25{,}16°.“$$

Pasteur*) hatte für eine Lösung von Asparaginsäure in Salpetersäure, welche in 1 Gewth. Flüssigkeit 0,1718 der ersteren Säure enthielt und ein spec. Gew. von 1,3303 besass,

*) Jahresbericht 1851, p. 176.

Digitized by Google

das specifische Drehungsvermögen, bezogen auf die Uebergangsfarbe, zu + 38,86° gefunden.

Verhalten zu salpetriger Säure; Bildung von Aepfelsäure. Durch salpetrige Säure wird die in wenig Salpetersäure gelöste Säure aus Legumin unter Entwickelung von N-gas zersetzt. Nach beendeter Reaction neutralisirte man mit kohlensaurem Kalk, dampfte bis zu geringem Volumen ein und behandelte den Rückstand zur Entfernung des Kalknitrats mit Alkohol. Das Kalksalz der gebildeten Säure, wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, wurde in wässeriger Lösung mit neutralem essigsauren Blei gefällt, das Bleisalz nach dem Auswaschen durch SH zersetzt, die erhaltene freie Säure nach Concentration und Entfernung des SH wieder mit Bleisalz unter Zusatz von wenig Ammon gefällt.

Der entstandene Bleiniederschlag war anfangs flockig, nach mehrstündiger Ruhe jedoch körnig krystallinisch; mit Wasser gewaschen und dann *unter Wasser im Wasserbade erhitzt schmolz derselbe zu einer geschmolzenen Harz ähnlichen* (etwas gelblich gefärbten) *Masse,* die sich nach dem Erkalten hart und spröde zeigte. Sie wurde, bei 140° getrocknet, mit folgenden Resultaten analysirt:

1) 0,4412 Substanz gaben 0,2217 CO_2 und 0,0546 H_2O.
2) 0,4964 Substanz gaben 0,2483 CO_2 und 0,053 H_2O.

Die procentigen Mengen an C und H sind hiernach:

	für äpfelsaures Blei $C_4H_4PbO_5$ berechnet	Gef. 1.	Gef. 2.
C	14,16	13,70	13,64
H	1,18	1,37	1,18

Da wegen mangelnden Materials eine Bestimmung des Bleigehalts nicht ausgeführt werden konnte, so muss ich annehmen, dass das Salz wenig Bleioxyd im Ueberschuss enthalten hat und sich hierdurch der gefundene Mindergehalt an C (0,46—0,52 p.C.) gegen die Berechnung erklärt. Auf Grund dieser Voraussetzung, mit Berücksichtigung des höchst charakteristischen Verhaltens des Bleisalzes, kann die fragliche Säure für nichts anderes als *Aepfelsäure,* $C_4H_6O_5$, gehalten werden.

Die freie Säure besass einen stark sauren, zusammen-

Digitized by Google

ziehenden Geschmack; bei Syrupsdicke bildeten sich nach längerer Zeit einige Krystalle.

Bei Untersuchung des Drehungsvermögens, das für die *active Aepfelsäure* nach Pasteur's Untersuchungen*) gering ist ($\alpha = -5{,}00^0$), konnte wegen zu geringer Menge Säure und zu starker Verdünnung derselben die Drehung nicht mit vollster Sicherheit festgestellt werden. In einem mit Herrn Prof. Landolt ausgeführten Versuch gab eine Lösung von circa 1 Grm. der Säure in 25 C.C. Wasser am Soleil'schen Saccharimeter $-0{,}2^0$ Ablenkung.

Salze der Säure. Dargestellt und untersucht wurden Cu-, Ba- und Ag-salz.

Das *Kupfersalz* stellte ich immer durch Kochen sehr verdünnter Säurelösung mit basisch kohlensaurem Kupfer dar; die nach kurzem Kochen entstandene tiefblaue Lösung wurde rasch filtrirt und schied dann bald, während sie erkaltete, *blaue, glänzende, zu Bündeln* oder *Büscheln vereinigte feine Nadeln* ab. War reine Säure angewendet worden, so zeigte sich die nach vollständiger Erkaltung verbliebene, vom auskrystallisirten Salz abfiltrirte Flüssigkeit nur sehr wenig blau gefärbt und hinterliess beim Abdampfen einen sehr geringen Rückstand; bei unreiner Säure blieb auch nach 24 Stunden eine stark blaue Lösung, die eingedampft einen leicht löslichen, mit etwas unlöslichem Kupfersalz (da das asparaginsaure Kupfer in unreinen Flüssigkeiten löslicher ist als in reinem Wasser) gemischten Rückstand gab; das auskrystallisirte Salz ist in diesem Falle noch nicht ganz rein und muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden, bis es in Nadelbüscheln, frei von blauen Knollen, krystallisirt.

Beim Trocknen an der Luft oder über SO_3 verliert dies Salz sein schönes glänzendes Ansehen und schrumpft zu einer hellblauen dichten, filzartigen Masse zusammen. Es löst sich in Salpeter- oder Salzsäure leicht auf, krystallisirt aber auf Zusatz von reinem Kali oder Natron zur stark verdünnten Lösung bis zur schwach sauren Reaction unverändert in sehr schönen Nadelbüscheln wieder aus. Dies Verhalten des Salzes

*) Jahresbericht 1851, p. 176.

Digitized by Google

gestattet kleinere Mengen Asparaginsäure selbst aus sauren Flüssigkeiten leicht und fast vollständig abzuscheiden.

Dass man auch mittelst Kupfervitriollösung, in geeigneter Weise angewendet, die Abscheidung der Säure durch Bildung dieser fast unlöslichen Verbindung bewirken kann, braucht wohl nur erwähnt zu werden.

Die Zusammensetzung ergiebt sich aus nachstehend mitgetheilten Analysen.

a) Gehalt an Wasser im lufttrocknen Salz.

Da ich die Säure anfänglich für eine andere als Asparaginsäure hielt, trocknete ich das Salz auch nur bei 110°, ohne recht befriedigende Resultate zu erhalten. Doch zeigte sich bald, dass man erst bei etwa 150° eine Beständigkeit im Gewicht erreichte, daher später immer nur bei Temperaturen von 150—156° C. getrocknet worden ist. Bei 160° oder wenige Grade darüber tritt, indem sich die Substanz braun färbt, Zersetzung ein. Als Resultate dieser Trocknung erhielt ich:

Bei 140° getrocknet:

1) 0,530 Grm. gaben 0,1556 Wasser = 29,35 p.C.
2) 0,4906 Grm. gaben 0,1412 Wasser = 28,80 „

Bei 150° getrocknet:

3) 0,562 Grm. gaben 0,1638 Wasser = 29,14 „
4) 0,454 Grm. gaben 0,1320 Wasser = 29,07 „

Im Mittel 29,09 p.C.

b) Gehalt an sonstigen Bestandtheilen.

1) 0,319 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,284 CO_2, 0,0805 H_2O und als Rückstand im Schiffchen 0,1272 CuO.
2) 0,4218 Grm. nicht getrockneter = 0,2995 getrockneter Substanz gaben 0,268 CO_2, 0,2036 H_2O (wovon 0,1223 Grm. Krystallwasser, 0,0813 H_2O aus der organischen Substanz) und 0,1216 CuO = 0,0972 Cu.
3) 0,3982 gaben 0,163 CuO = 0,130 Cu.
4) 0,470 Grm. lufttrocknes = 0,3337 trocknem Salz gaben 0,183 Pt = 0,02589 N.

Darnach ist die procentische Zusammensetzung, welche mit der für wasserfreies asparaginsaures Kupfer nahe übereinstimmt, wie folgt:

Digitized by Google

	1.	2.	3.	4.	Berechnet: Asparaginsaures Kupfer $C_4H_5CuNO_4$
C	24,26	24,41	—	—	24,68
H	2,90	3,01	—	—	2,57
N	—	—	—	7,76	7,20
Cu	31,90	32,45	32,67	—	32,61
O	—	—	—	—	32,94

Der Wassergehalt von 29,09 p.C. des lufttrocknen Salzes entspricht 4,55 Mol. H_2O; dieses hat demnach die Formel: $C_4H_5CuNO_4,4^1/_2H_2O$.

Dessaignes*) dagegen erhielt durch Trocknen bei 160° 31,78 Wasser, giebt daher die Formel: $C_4H_5CuNO_4,5H_2O$.

Baryumsalz. Krystalle von sehr reiner Asparaginsäure wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit feingeschlämmtem kohlensauren Baryt gekocht, filtrirt und eingedampft bis zur Syrupsdicke. Der Rückstand, völlig farblos, erstarrte über SO_3 allmählich zu einer undeutlich krystallinischen Masse, welche dann bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, bei 120° getrocknet wurde (1).

Ein zweites in glänzenden Blättchen krystallisirtes Präparat (2) erhielt ich, als ich das in angegebener Weise dargestellte Salz mit 60procentigem Weingeist kochte aus der erkaltenden Lösung; 0,347 Grm. desselben verloren, lufttrocken, bei 120° 0,040 an Gewicht = 11,5 p.C.

Salz 1. 0,9646 Grm. getrocknet gaben 0,556 schwefelsauren Baryt = 0,327 Ba.

Salz 2. 0,307 Grm. getrocknet gaben 0,1724 schwefelsauren Baryt = 0,1014 Ba.

Diese Mengen Ba entsprechen

1.	2.
33,90	33,03 p.C.

Die Formel $C_8H_{12}BaN_2O_8$ (saures asparaginsaures Baryum) verlangt 34,11 p.C. Ba. Nach Dessaignes**) krystallisirt dies Salz, das bei 160° 14,40 p.C. H_2O giebt, in feinen Nadeln und entspricht der Formel $C_8H_{12}BaNO_8,2H_2O$.

Silbersalz. Die Lösung der Säure giebt bei Zusatz von

*) Gmelin, Supplement II, p. 897.

**) Ebend. p. 896.

Digitized by Google

salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak einen käsigen Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit kaltem Wasser wenig gewaschen, dann zwischen Papier trocken gepresst, zuletzt im Wasserbade getrocknet 61,9 p.C. Ag enthält (0,6063 Grm. gaben 0,3753 Ag). Asparaginsaures Silber ($C_4H_5AgNO_4$) verlangt 62,2 p.C. Ag.

Wurde eine Lösung der Säure schwach mit Ammoniak übersättigt und dann Silberlösung hinzugetropft, so lange sich der Niederschlag wieder löste, so erhielt man im Dunkeln bald farblose scheinbar kurze prismatische Krystalle; ganz so verhält sich Asparaginsäure.

Nach den mitgetheilten Resultaten der Untersuchung darf wohl als sicher bewiesen angesehen werden, dass die *aus Legumin und Conglutin erhaltene Säure Asparaginsäure*, $C_4H_7NO_4$, und *zwar active Asparaginsäure* ist, dass dieselbe mit salpetriger Säure *Aepfelsäure*, $C_4H_6O_5$, ohne Zweifel *active Aepfelsäure* liefert.

Da Pasteur fand, dass nur die aus Asparagin dargestellte Asparaginsäure activ ist, Asparagin aber als Bestandtheil keimender Leguminosensaamen und junger Pflanzen von Wicken, Bohnen, Lupinen etc. nachgewiesen ist, so liegt es nahe, zu vermuthen, dass diese Säure bei den Proteïnkörpern, als deren Zersetzungsproduct sie nun bekannt ist, aus Asparagin entstehe und dieses vielleicht bei der ersten Einwirkung der SO_3 zunächst gebildet werde. Demnach dürfte wohl ein verhältnissmässig einfaches Verfahren existiren, Asparagin direct aus den Proteïnkörpern darzustellen, da kaum angenommen werden kann, dass es ein Bestandtheil derselben sei und fertig gebildet darin existire. Einige nach dieser Richtung von mir ausgeführte Versuche haben bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultat geführt.

II. Darstellung und Eigenschaften der Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$).

Diese aus meinen früheren Mittheilungen über die Zersetzungsproducte der Kleberproteïnstoffe und des Conglutins der Lupinen bereits bekannte Säure findet sich wesentlich in

Digitized by Google

den Mutterlaugen von der Asparaginsäure neben immer noch beträchtlichen Resten dieser letzteren und der schon erwähnten dritten, noch nicht näher untersuchten sauren, nicht krystallisirenden Substanz.

Da sie nur durch fractionirte Krystallisation gewonnen werden kann, aus dem Gemisch aber sehr langsam und schwierig nur auskrystallisirt, so ist ihre Darstellung aus den genannten Flüssigkeiten sehr langwierig; indessen wird durch dieses Verhalten die Trennung vom grössten Theil der noch vorhandenen Asparaginsäure, welche als die schwerer lösliche meist, sofern die Concentration der Lösung nahezu richtig getroffen ist, früher krystallisirt.

Aus den weingeistigen Mutterlaugen der 1—3. Krystallisation, wenn sie durch Destillation concentrirt und alkoholfrei, darnach entfärbt waren, erhielt ich gewöhnlich bei weiterer langsamer Concentration über SO_3 bald eine grössere Menge glänzender Tetraëder; die von diesen abgegossene und mit den übrigen Mutterlaugen vermischte Lösung dampfte ich etwas ein, liess langsam erkalten, wonach dann zuerst prismatische Asparaginsäure, dann bei wochenlangem Stehen über SO_3 ein Gemenge von harten etwas trüben Krystallgruppen mit weisser amorpher Substanz sich ausschied. Nachdem die rückständige Lösung abgegossen war, behandelte man dies Gemenge mit warmem Wasser, welches die amorphe Substanz rasch löste, während die grösste Menge der Krystallmasse ziemlich rein zurückblieb. In dieser Weise, die bisweilen nur insofern abgeändert wurde, als man die Lösungen zur Trockne dampfte und den Rückstand, mit wenig Weingeist ausgekocht, in warmem Wasser wieder löste, verfuhr ich weiter und gewann so neben kleinen Mengen Asparaginsäure, im Verlauf mehrerer Monate etwa 8 Grm. tetraëdischer Glutaminsäure. Die vorhin erwähnte neben dieser Säure auftretende weisse amorphe Substanz, deren Lösung meist wieder mit der Mutterlauge vereinigt wurde, erwies sich als ein Gemenge von Asparaginsäure und der nicht krystallisirenden Säure.

Die Glutaminsäure, wie sie die angegebene Gewinnungsweise liefert, ist nicht ganz rein und besteht meist aus milchig

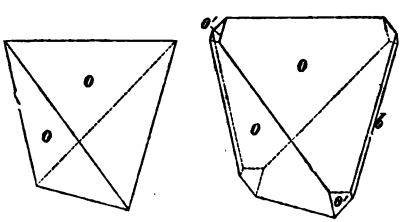
Digitized by Google

trüben Krystallen, die aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren in wenig Wasser (Glutaminsäure löst sich nach meinen früheren Bestimmungen bei 16° in 100 Th. Wasser) *vollkommen klar und glänzend, immer wieder in Form der Tetraëder, erhalten werden können.* Sie krystallisirt auch in diesem Falle sehr langsam und schwierig, so dass oft erst nach Verlauf von 3—4 Tagen der erste Krystall erscheint; die zuerst sich bildenden Krystalle sind gewöhnlich völlig klar und glänzend, die späteren etwas trübe, müssen daher ausgelesen und immer wieder umkrystallisirt werden.

Von der nicht krystallisirenden Säure lässt sich die Glutaminsäure auch durch Ueberführung ins Kupfersalz, das, wie später noch genauer anzuführen ist, aus nicht zu verdünnter Lösung langsam, aber fast vollständig auskrystallisirt, wogegen die andere Kupferverbindung gelöst bleibt, trennen. Von der Asparaginsäure kann auf ähnliche Weise nur unvollständige Trennung erreicht werden, sobald die Menge der Glutaminsäure jener gegenüber noch beträchtlich ist.

Krystallform der Säure. Herr Prof. vom Rath hatte die Güte, diese durch Messung genauer zu ermitteln.

Glutaminsäure.



„*Krystallsystem* rhombisch, tetraëdrisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0,80115 : 1 : 1,17881.

Fundamentalwinkel:

Tetraëderkante in $c = 55^0\ 53'$

„ „ $b = 67^0\ 4'$

Beobachtete Formen: das rechte Tetraëder, meist allein zuweilen in Combination mit dem Gegentetraëder und der Längsfläche.

Digitized by Google

Aus den beiden gemessenen Tetraëderkanten folgt die dritte in $a = 87^0\ 10'$; gemessen $= 87^0\ 8'$.

Das rhombische Oktaëder, gebildet durch die Combination des rechten und linken Tetraëders würde folgende Kantenwinkel haben:

Mittelkante	$= 124^0\ 7'$
Brachydiagonale Endkante	$= 112^0\ 56'$
Makrodiagonale Endkante	$= 92^0\ 50'$."

Aus den Kleberproteïnstoffen und dem Conglutin der Lupinen und Mandeln erhielt ich die Substanz stets in rhombischen Oktaëdern, davon einige von Werther gemessen wurden*), krystallisirt. Die von Herrn vom Rath nach den Messungen der Tetraëder berechneten Kantenwinkel des entsprechenden Rhomben-Oktaëders stimmten mit den Resultaten der Messungen von Herrn Prof. Werther nahe überein:

	v. R.	W.
Mittelkante	$124^0\ 7'$	$123^0\ 46'$
Brachydiagonale Endkante	$112^0\ 56'$	$112^0\ 44'$
Makrodiagonale Endkante	$92^0\ 50'$	$93^0\ 20'$

Ausgebildete Oktaëder konnte ich aus der tetraëdrisch krystallisirenden Säure durch Umkrystallisiren nicht erhalten; indessen war auch die reinste aus Legumin erhaltene Substanz nicht so rein, wie sie aus anderen Proteïnstoffen leicht erlangt wurde; es mussten daher die geringen Beimengungen wie es scheint einen sehr bestimmenden Einfluss auf die Form der Krystalle ausüben.

Zusammensetzung. Die Säure schmolz im Platinschiffchen beim Erhitzen zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit (der Schmelzpunkt der Glutaminsäure liegt zwischen 135—140°, dies. Journ. **99**, 458); beim Trocknen bis 110° zeigte sich kein Gewichtsverlust.

Zu den folgenden Analysen wurden verwendet:

a) Säure, aus den weingeistigen Mutterlaugen (nach oben angegebenem Verfahren) auskrystallisirt; Krystalle etwas gelblich, aber klar und glänzend;

b) weisslich trübe Krystalle;

*) Dies. Journ. **99**, 6—7.

Digitized by Google

c) farblose, klare und glänzende Krystalle mit einzelnen trüben Stellen.

a) 1) 0,2016 Grm. gaben 0,2962 CO_2 und 0,1208 H_2O.
2) 0,272 Grm. gaben 0,1826 Pt = 0,02583 N.

b) 3) 0,262 Grm. gaben 0,3853 CO_2 und 0,1574 H_2O.
4) 0,2154 Grm. gaben 0,2144 Pt = 0,03033 N.

c) 5) 0,2741 Grm. gaben 0,4060 CO_2 und 0,1620 H_2O.
6) 0,3085 Grm. gaben 0,456 CO_2 und 0,1895 H_2O.

Hieraus berechnen sich die Procentzahlen:

	a.		b.		c.		Glutaminsäure $C_5H_9NO_4$
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	berechnet
C	40,08	—	40,11	—	40,38	40,31	40,81
H	6,65	—	6,64	—	6,57	6,82	6,12
N	—	9,49	—	9,75	—	—	9,52
O	—	—	—	—	—	—	43,45

Obwohl diese Ergebnisse theilweise nicht sehr genau mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, so passen sie doch allein nur zur Formel der Glutaminsäure, mit welcher Säure die Substanz in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmt.

Kupfersalz. Als ich eine Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer kochte, entstand unter CO_2-Entwickelung eine tiefblaue Flüssigkeit, die, filtrirt, im Verlauf einiger Tage zahlreiche Krystalle in glänzenden tiefblauen Prismen, deren Form den prismatischen Asparaginsäurekrystallen sehr ähnlich war, — also wahrscheinlich rhombische Prismen combinirt mit dem Querprisma — absetzte. Die Menge derselben nahm, als die Flüssigkeit über SO_3 langsam abdunstete, fortwährend zu; als nach einiger Zeit die überstehende blaue Lösung abgegossen und für sich langsam verdunstet wurde, blieb eine geringe Menge zäher Substanz zurück, die bei weiteren Versuchen sich unkrystallisirbar zeigte. Die Krystalle lösten sich in kochendem Wasser wieder auf und krystallisirten, wenn auch nicht mehr so schön, wieder aus.

Hierdurch wurde ich veranlasst auch die früher aus Kleber und Conglutin dargestellte oktaëdrische Glutaminsäure in Bezug auf die Beschaffenheit des Kupfersalzes aus derselben zu untersuchen und *konnte mit Leichtigkeit constatiren,*

Digitized by Google

dass *diese sich genau so verhielt, wie die Säure aus Legumin.* — Es sind darnach meine *früheren Mittheilungen über das glutaminsaure Kupfer zu vervollständigen* und *zu berichtigen.*

Die Zusammensetzung dieses schön krystallisirten Salzes fand ich, wie folgt:

1) 0,535 Grm. fein zerrieben gaben bei 140° getrocknet 0,095 Verlust = 17,75 p.C. Krystallwasser.
2) 0,2774 Grm. gaben lufttrocken angewandt, 0,0860 CuO = 0,0688 Cu.
3) 0,3748 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,3207 CO_2, 0,1582 H_2O und 0,1157 CuO = 0,09256 Cu.
4) 0,3318 Grm. bei 145° in ganzen Krystallen getrocknetes Salz gaben 0,345 CO_2, 0,1167 H_2O und 0,1231 CuO = 0,0984 Cu.

Es berechnen sich hieraus:

	für *lufttrocknes Salz*		bei 145° *getrocknetes Salz*
	2.	3.	4.
C	— p.C.	23,33 p.C.	28,33 p.C.
H	— „	4,69 „	3,90 „
Cu	24,80 „	24,70 „	29,70 „

und entspricht das getrocknete Salz, das, wie es scheint, noch nicht ganz vollständig getrocknet war, der Formel $C_5H_7CuNO_4$, welche verlangt:

	Ber.	Gef.
C	28,79	28,33
H	3,36	3,90
Cu	30,42	29,70

das lufttrockene der Formel $C_5H_7CuNO_4, 2^1/_2H_2O$, welche fordert:

	Ber.	Gef.
C	23,69	23,33
H	4,73	4,69
Cu	25,02	24,80
H_2O	17,77	17,75

Das glutaminsaure Kupfer wird von verdünnter Salz- oder Salpetersäure in der Wärme unverändert gelöst, krystallisirt aber aus dieser Lösung, wenn Kali oder Natron bis zur tiefblauen Färbung hinzugesetzt wird, wieder in schönsten Prismen aus. Sättigt man dagegen eine ziemlich concentrirte

Digitized by Google

und noch heisse Lösung bis zur schwach sauren Reaction, so scheiden sich beim Umrühren mit dem Glasstabe bald sehr kleine Prismen ab, die übereinander liegend ein mattes hellblaues Ansehen haben, nicht mehr löslich sind in kochendem Wasser, bei 150° getrocknet nur 15,21 p.C. H_2O und, als lufttrockenes Salz, 25,46 p.C. Cu geben, also der Zusammensetzung $C_5H_7CuNO_4,2H_2O$ entsprechen, welche 14,73 H_2O und 25,94 Cu verlangt.

Das früher am a. a. O. beschriebene glutaminsaure Kupfer aus oktaëdrischer, aus Kleber erhaltener, Glutaminsäure dargestellt, war in wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt und bildete sehr kleine unkrystallinische Knollen, stimmt aber seinem Kupfergehalt nach, welcher in dem bei 100° getrockneten Salz zu 29,63 p.C. gefunden wurde, wenn man berücksichtigt, dass bei 100° das Krystallwasser nicht vollständig entweicht, in der Zusammensetzung mit dem obigen krystallisirten Salz nahe überein. Die früher gegebenen Formeln $C_{10}H_8CuNO_8 + CuO,6HO$ und $C_{10}H_8CuNO_8,CuO$ sind daher durch die folgenden zu ersetzen, für das lufttrockene $C_5H_2CuNO_4,3H_2O$, für das trockene, wie oben angegeben.

Optisches Verhalten der Glutaminsäure.

Der Nachweis, dass die aus Legumin erhaltene Asparaginsäure die Polarisationsebene dreht, gab Veranlassung auch die Glutaminsäure auf ein etwa vorhandenes Drehungsvermögen zu untersuchen. Es zeigte sich hierbei, *dass sie in Salpetersäure gelöst ebenfalls stark rechts dreht.*

Zur Bestimmung wurde oktaëdrische Säure aus Conglutin der Lupinen angewandt.

1,3879 Grm. wurden in verdünnter Salpetersäure zu 25,3797 Grm. Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1,066 gelöst; 1 Gewth. Lösung enthielt demnach 0,0545 Grm. Substanz. Dieselbe gab nach Bestimmung des Herrn Dr. Rellstab, welcher die Güte hatte, die Bestimmung mit demselben Wild'schen Polaristrobometer, welches bei Asparaginsäure benutzt worden war, auszuführen, 4,04° Ablenkung für den gelben Strahl bei 18° Temperatur und 200 Mm. Länge.

Digitized by Google

Da nun

$$E = 0{,}0545,$$
$$\delta = 1{,}066,$$
$$l = 2 \text{ Dm.},$$

so berechnet sich das specifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = 34{,}7^0.$$

Als *Zersetzungsproduct der Glutaminsäure* mittelst salpetriger Säure habe ich (dies. Journ. **103**, 239—242) *die Glutansäure*, $C_5H_8O_5$, eine der *Aepfelsäure homologe* und *sehr ähnliche* Säure beschrieben. Es durfte erwartet werden, dass dieselbe, da die Muttersubstanz activ ist, ebenfalls activ sei. In Gemeinschaft mit Herrn Prof. Landolt wurde nun eine Lösung derselben in dem Volumen von circa 25 C.C., die aus 1,3 Grm. Glutaminsäure dargestellte Säure enthielt, auf ihr Drehungsvermögen untersucht; allein es konnte für diese geringe Menge Substanz eine Drehung nicht nachgewiesen werden. Da ich grössere Mengen Substanz, wollte ich nicht meinen gesammten kleinen Vorrath an Glutaminsäure opfern, jetzt nicht beschaffen konnte, so muss vorläufig noch unentschieden bleiben, ob diese Säure activ ist oder nicht; muthmaasslich ist ihr Drehungsvermögen, wie das der activen Aepfelsäure, gering, so dass es nur für sehr gehaltreiche Lösungen sicher bestimmt werden kann.

Hierbei muss noch erwähnt werden, dass die Glutansäure sehr grosse Aehnlichkeit zeigt mit der von Swarts aus Itamonochlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, dargestellten Itamalsäure*), $C_5H_8O_5$; ob dieselben identisch sind, kann indessen noch bezweifelt werden, da sich möglicherweise Glutansäure und Itamalsäure zu einander verhalten wie active und inactive Aepfelsäure.

Die beiden Aminsäuren, welche als Zersetzungsproducte von pflanzlichen Proteïnstoffen von mir nachgewiesen sind, Asparaginsäure, diese hat Dr. Kreusler auch aus thierischen Proteïnstoffen: Milchcaseïn, Eiereiweiss und Horn erhalten,

*) Jahresbericht 1867, p. 472 u. 473.

Digitized by Google

und Glutaminsäure, sind wie die daraus darzustellenden Säuren Glutansäure und Aepfelsäure homolog.

Es ist von Interesse, dass Dr. Scheibler vor längerer Zeit schon Asparagsäure als Bestandtheil der Rübenmelasse*) erkannt und nach einer neueren Mittheilung auch eine Säure von der Zusammensetzung der Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, darin auffand**). Man darf, da diese Säure polarisirt, wohl vermuthen, dieselbe sei Glutaminsäure, worüber wohl bald entschieden sein wird.

Sollten diese beiden Säuren der Melasse nicht aus Proteïnstoffen durch Zersetzung entstanden sein?

XXVI.

Asparaginsäure als Zersetzungsproduct thierischer Proteïnstoffe etc.

Von

Dr. W. Kreusler.

Nachdem Ritthausen unter den beim Kochen mit Schwefelsäure entstehenden Zersetzungsproducten pflanzlicher Proteïnstoffe *Glutaminsäure* und *Legaminsäure* aufgefunden hatte, welche letztere sich im Verlauf weiterer Untersuchung als ein Gemenge von Glutaminsäure und *Asparaginsäure* auswies (vgl. dies. Journ. **106**, 445), schien es wünschenswerth, auch die Proteïnkörper thierischen Ursprungs in dieser Richtung zu untersuchen. Gern kam ich daher einer Aufforderung des Herrn Prof. Ritthausen nach, die betreffenden Zersetzungen im Anschluss an seine eigenen Untersuchungen zu studiren.

Als Untersuchungsmaterial diente *Caseïn* aus Milch, *Eiweiss* aus Hühnereiern und *Vitellin* aus ebendenselben. Diese Stoffe wurden in bekannter Weise dargestellt, mit Aether vollständig von Fett befreit, mit absolutem Alkohol entwässert und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ge-

---

*) Gmelin, Supplement II, p. 895.

**) Berichte d. chem. Gesellsch. 1869, Heft 11.

Digitized by Google

trocknet; erst die letzten Antheile des Alkohols wurden in gelinder Wärme vertrieben. Es wurden diese Stoffe demgemäss nicht von hornartiger, sondern von lockerer, pulverigzerreiblicher Beschaffenheit und im Zustande feiner Vertheilung erhalten.

Die Zersetzung mit Schwefelsäure wurde genau nach der von Ritthausen gegebenen Vorschrift ausgeführt (dies. Journ. **103**, 233); alle 3 Körper zeigten hierbei wesentlich gleiches Verhalten. Beim Kochen mit Schwefelsäure (3 Th. HO,SO_3 und 6 Th. Wasser auf 1 Th. Substanz) erfolgte rasch Lösung zu einer klaren Flüssigkeit von dunkelrothbrauner Farbe. Das Kochen wurde unter Anwendung des umgekehrten Liebig'schen Kühlers etwa 8 Stunden lang fortgesetzt; dann wurde mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure durch Kalkmilch abgeschieden. In der vom Gyps abgepressten Flüssigkeit wurde der Kalk durch Oxalsäure ausgefällt und ein Ueberschuss der letzteren durch Kochen mit kohlensaurem Blei entfernt, das Filtrat endlich durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Die ziemlich stark sauer reagirende Flüssigkeit liess nach dem Eindampfen auf etwa $^1/_3$ des angewandten Säurevolums fast reines Tyrosin auskrystallisiren, dann folgte ziemlich viel Leucin, das in dem Maasse als es sich ausschied, aus der Flüssigkeit entfernt wurde. Das zuletzt syrupdicke Filtrat zeigte auch nach längerem Stehen keine Neigung zu krystallisiren.

Die Flüssigkeit war, wie bereits erwähnt, stark sauer und zersetzte kohlensaure Salze mit Leichtigkeit; sie wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und nach dem Einengen durch Spiritus gefällt.

Der erhaltene Niederschlag war anfangs flockig, setzte sich aber rasch zu einer zähen Masse von schmutzig gelbbrauner Farbe zusammen; es wurde von neuem in Wasser gelöst und mit Spiritus gefällt und nach 4—5maliger Wiederholung dieser Operation aus der wässerigen Lösung der Baryt durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt.

Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt war braun gefärbt, stark sauer, aber selbst durch starkes Einengen nicht zum

Digitized by Google

Krystallisiren zu bringen; es blieb schliesslich ein zäher, stark gefärbter Rückstand. Beim Behandeln mit Spiritus ging zwar ein vorzugsweise gefärbter syrupartiger Antheil in Lösung und der Rückstand wurde heller, doch gelang es auch auf diese Weise nicht eine deutliche Krystallisation zu erzielen.

Da Ritthausen's Untersuchungen ergeben hatten, dass die Kupferverbindungen der fraglichen Säuren schwer löslich sind und leicht krystallisiren, so wurde eine Behandlung mit Kupferoxydhydrat vorgenommen. In der That nahm die wässerige Lösung beim Kochen eine beträchtliche Menge Kupfer auf, indem eine tiefblaue Flüssigkeit entstand. Beim Erkalten bildete sich darin ein blauer Niederschlag von unverkennbar krystallinischer Beschaffenheit; durch Umkrystallisiren aus viel Wasser wurde derselbe als voluminöses Haufwerk sehr feiner seideglänzender Nadeln von meist sternförmiger Gruppirung wieder erhalten. Der Körper zeigte die grösste Aehnlichkeit mit der von Ritthausen aus der „Legaminsäure" erhaltenen Kupferverbindung, welche sich später als das Kupfersalz der Asparaginsäure auswies.

Caseïn, Albumin, Vitellin lieferten die blaue Verbindung von ganz gleicher Beschaffenheit, doch war die Ausbeute so gering, dass ich genöthigt war, zum Zwecke weiterer Verarbeitung, das ganze Material aller 3 Quellen zu vereinigen. Vorher hatten jedoch zum Vergleich angestellte Kupferbestimmungen die Identität der verschiedenen Producte dargethan.

1) 0,238 Grm. gaben 0,0855 CuO, entsprechend 0,06826 Cu.
2) 0,212 Grm. gaben 0,0765 CuO, entsprechend 0,0611 Cu.

Es enthielt daher

1) die Kupferverbindung aus Caseïn 28,69 p.C. Cu,
2) die Kupferverbindung aus Albumin 28,82 p.C. Cu.

Diese Zahlen beziehen sich auf die bei 110° C. getrockneten Substanzen und haben daher nur insofern Bedeutung, als sie die Indentität beider Präparate ausser Frage stellen. Wie sich später ergab, hält die Substanz bei 110° noch viel Wasser zurück; der Kupfergehalt der wasserfreien Verbindung soll 32,61 p.C. betragen. Für das aus Vitellin darge-

Digitized by Google

stellte Präparat schien der Natur der Sache nach eine besondere Kupferbestimmung entbehrlich.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die gesammte Ausbeute an Kupfersalz (höchstens 3 Grm.) nach nochmaligem Umkrystallisiren in heissem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelkupfer schied sich nur schwierig vollständig ab, die letzten Spuren erst während des Eindampfens. Aus der völlig farblosen Lösung krystallisirten beim Erkalten schöne farblose durchsichtige Blättchen, welche zum Zweck der Analyse über Schwefelsäure gebracht wurden; die lufttrockene (zwischen Fliesspapier gepresste) Substanz zeigte hierbei nicht den geringsten Gewichtsverlust. Den Resultaten der Analyse zufolge war die Substanz unzweifelhaft *Asparaginsäure.*

1) 0,2018 Grm. gaben 0,267 CO_2 und 0,104 H_2O.
2) 0,312 Grm. gaben 0,2405 Pt, entsprechend 0,03403 N.

		Asparaginsäure berechnet	Gef. 1.	Gef. 2.
C_4	48	36,09	36,08	—
H_7	7	5,26	5,72	—
N	14	10,54	—	10,91
O_4	64	48,11	—	—
	133	100,00		

Die Säure wurde stets in Blättchen oder kleinen dünnen Tafeln erhalten; nur einmal entstanden in einer Lösung, welche in Vergessenheit gerathen und bereits in Schimmelbildung begriffen war, deutlich ausgebildete Prismen, deren Formen genau mit den von Ritthausen aus „Legaminsäure" dargestellten übereinstimmten. Die gedachten Blättchen erforderten zur Lösung etwa 270—280 Th. kalten Wassers. Versuche über das optische Verhalten mussten bei der sehr geringen Menge, welche zu Gebote stand, unterbleiben.

Der Kupferverbindung wurde bereits Erwähnung gethan; eine Bestimmung des Wasser- und Kupfergehalts ergab folgende Zahlen:

0,4035 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 140° C. getrocknet an Gewicht 0,1035 Grm., entsprechend 25,65 p.C. Wasser.

Digitized by Google

0,2945 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,1165 CuO, entsprechend 0,09302 Cu oder 31,59 p.C.

Die Formel $C_4H_5NO_4Cu$ verlangt 32,61 p.C. Cu.

Den Wassergehalt des asparaginsauren Kupfers fand Ritthausen zu 29,0 p.C., indem er die Temperatur bis 150° steigerte. Darnach enthielt die von mir analysirte Verbindung noch einen Rückhalt von 3,35 p.C. Wasser. Unter Berücksichtigung dieses Wassergehalts berechnet sich die gefundene Kupfermenge zu 32,68 p.C., was sehr gut mit der theoretischen Menge übereinstimmt.

Glutaminsäure konnte in den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden.

Das thierische *Horn* liefert beim Kochen mit Schwefelsäure gleichfalls Asparaginsäure. Aus Rückständen von der Darstellung des Tyrosins, durch Kochen von Hornspänen mit Schwefelsäure erhalten, welche mir Herr Dr. Bettendorf gütigst zur Verfügung gestellt hatte, wurde eine, wenn auch geringe Menge Asparaginsäure gewonnen.

Ich erhielt diese Rückstände in Form eines braunen Syrups, der sich, dem Geruche nach zu schliessen, bereits in beginnender Zersetzung befand. Er war durch Uebersättigen der schwefelsauren Abkochung mit Kalk erhalten worden und enthielt noch ziemlich viel Kalk gelöst, welcher durch Oxalsäure ausgefällt wurde; im weiteren Verlauf wurde genau gearbeitet wie oben beschrieben. Man erhielt ein schön krystallisirtes Kupfersalz und aus demselben die freie Säure in Form durchsichtiger dünner aber schön ausgebildeter Tafeln.

1) 0,2825 Grm. gaben 0,3735 CO_2 und 0,1400 H_2O.

2) 0,204 Grm. gaben 0,158 Pt, entsprechend 0,02236 N.

Diese Zahlen entsprechen einem Gehalt von 36,06 C, 5,51 H und 10,96 N; lassen daher über die Identität mit Asparaginsäure keinen Zweifel, wie nachstehende Zusammenstellung deutlich ausweist.

Digitized by Google

			Gef.		
		Asparaginsäure berechnet	Säure aus thierischen Proteïnstoffen	Säure aus Horn 1.	Säure aus Horn 2.
C_4	48	36,09	36,08	36,06	—
H_7	7	5,26	5,72	5,51	—
N	14	10,54	10,91	—	10,96
O	64	48,11	—	—	—
	133	100,00			

Es scheint hiernach die Asparaginsäure ein ziemlich allgemeines Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Körper zu sein; was die Ausbeute betrifft, so war dieselbe bei den in Untersuchung genommenen Substanzen sehr gering, anscheinend geringer als bei den Proteïnstoffen des Pflanzenreichs. Auffallend ist es, dass die homologe *Glutaminsäure* — den bisherigen Versuchen zu Folge — sich unter den Zersetzungsproducten thierischer Stoffe nicht findet, während sie bei Zersetzung der Pflanzenproteïnstoffe entweder vorwiegend oder doch als steter Begleiter der Asparaginsäure auftritt.

XXVII.

Ueber Jodsilicium und Siliciumjodoform.

Der krystallinische Körper, welchen Wöhler und Buff durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Silicium erhielten und den sie als jodwasserstoffsaures Jodsilicium betrachteten, ist nach Friedel (Compt. rend. t. 68, p. 98) keine constante Verbindung, sondern ein Gemenge von Jodsilicium und der Verbindung $SiHJ_3$, wie Vf. auch für den durch Einwirkung von Salzsäure auf Silicium entstehenden analogen Körper nachgewiesen hat, dass er ein Gemenge von $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ ist.

Da es schwierig schien, die beiden entstehenden Körper vollkommen zu trennen, schlug Vf. zur Darstellung des Jodsiliciums folgenden Weg ein. Joddämpfe wurden in einem vollkommen trockenen Kohlensäurestrom über zu Rothgluth erhitztes krystallisirtes Silicium geleitet. Wenn die Joddämpfe zu heftig auftreten und das Silicium die Röhre, in der

Digitized by Google

die Operation vor sich geht, nicht genug anfüllt, so erhält man ein Product, welches mit viel Jod gemischt ist. Lässt man dagegen den Joddampf langsam gehen und wendet man eine lange mit Silicium gefüllte Röhre an, so erhält man in dem kalten Theil derselben weisse Krystalle und eine von der Auflösung derselben herrührende gelbe Flüssigkeit.

Der so erhaltene Körper, welcher durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit wird, lässt sich im Kohlensäurestrom ohne Zersetzung destilliren. An der Luft erhitzt verbrennt er mit rother Flamme unter Entwickelung von viel Joddampf. Der im Kohlensäurestrom destillirte Körper ist farblos und wenig gelb gefärbt. Sein Siedepunkt liegt bei 290° C. Er schmilzt und krystallisirt bei 120,5° C. und ist die Masse immer etwas röthlich gefärbt. Das Jodsilicium gehört hinsichtlich seiner Krystallform zum regulären System und wird immer in kleinen durchsichtigen farblosen Oktaëdern erhalten.

Der Körper wird durch Wasser zersetzt und wurde diese Reaction zu seiner Analyse benutzt, nach welcher ihm die Formel SiJ_4 zukommt.

Seine Dampfdichte beträgt 19,12, während die Theorie 18,56 verlangt. Nach diesen Resultaten ist er eine dem Chlorsilicium vollkommen analoge Verbindung.

Alkohol wirkt jedoch auf ihn anders ein als auf Chlorsilicium, denn es entsteht kein Kieselsäureäther, sondern die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$SiJ_4 + 2C_2H_6O = SiO_2 + 2C_2H_5J + 2JH.$$

Die Jodwasserstoffverbindung des Silicium wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff erhalten. In dem kälteren Theil der zur Reaction dienenden Röhre verdichteten sich ausser Krystalle von Jodsilicium, kleine Tropfen, welche durch Decantation getrennt wurden. Eine andere Menge wurde durch Destillation der mit der Flüssigkeit getränkten Krystalle erhalten. Nach längerer Operation wurde eine kleine Menge einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche bei 220° C. siedet und die nach der Analyse die Formel $SiHJ_3$ besitzt. Man

Digitized by Google

kann sie nach der Analogie von Siliciumchloroform Siliciumjodoform nennen. Mit Wasser wird sie unter Abscheidung einer weissen Masse zersetzt, welche ohne Zweifel Siliciumameisensäure-Anhydrid ist, welches Vf. früher beschrieben hat.

Die Dichte des Siliciumjodoforms ist bei 0° C. 3,362 und 3,314 bei 20° C.

XXVIII.

Ueber ein Oxychlorür des Silicium.

Bei ihren Versuchen eine Reihe von Siliciumverbindungen darzustellen, welche den Aethylverbindungen correspondiren, die jedoch bis jetzt noch kein vollständig abgeschlossenes Resultat ergeben haben, erhielten Friedel und Ladenburg mehrere zu einer anderen Reihe gehörender Siliciumverbindungen, von denen sie (Compt. rend. t. 67, p. 540) eine beschreiben.

Lässt man durch eine leere oder mit Feldspathstücken gefüllte und fast zur Schmelztemperatur dieses Minerals erhitzte Porcellanröhre Chlorsilicium streichen und destillirt darauf die condensirte Flüssigkeit, so bleiben einige Tropfen einer weniger flüchtigen Flüssigkeit in der Retorte zurück, als das Siliciumchlorür ist. Wird diese Operation öfters wiederholt, so erhält man eine beträchtliche Quantität einer über 70° C. siedenden Flüssigkeit. Dieses Product der fractionirten Destillation unterworfen, lässt sich leicht in Siliciumchlorür und eine zwischen 136—139° C. siedende Flüssigkeit trennen. Letztere zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorsilicium, raucht an der Luft, und zersetzt wie dieses unter heftiger Einwirkung das Wasser, indem Kieselsäure niedergeschlagen wird und Salzsäure entweicht.

Zur Analyse wurde der Körper in einem Fläschchen gewogen und in eine mit Wasser gefüllte gut verschliessbare Flasche gebracht. Darauf die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Wasser ausgezogen und filtrirt, ist Kieselsäure, gemengt mit den Glasstücken des kleinen Fläschchen,

Digitized by Google

das Filtrat enthält alle Salzsäure. Die so erhaltenen Zahlen führen zu der Formel Si_2OCl_6.

Da man trotz der Analysen an der Gegenwart von Sauerstoff in dem erhaltenen Körper zweifeln könnte, führen Vf. zwei Versuche an, um dieselbe zu beweisen. Lässt man den neuen Körper auf absoluten Alkohol reagiren, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, welche die Darstellung des Kieselsäureäthyläthers begleiten. Das erhaltene Product der fractionirten Destillation unterworfen, geht hauptsächlich zwischen 235 und 237° C. über und besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Hexäthyldisilicats, welches von Crafts dargestellt ist. Diesem kommt die Formel $Si_2O(C_2H_5O)_6$ zu und kann sie aus dem Siliciumoxychlorür durch Substitution der 6 At. Chlor durch Oxäthyl entstanden gedacht werden,

$$O\begin{cases}Si(C_2H_5O)_3\\Si(C_2H_5O)_3\end{cases}' \qquad O\begin{cases}SiCl_3\\SiCl_3\end{cases}'$$

Unter den Körpern, in welchen 2 At. Silicium durch 1 At. Sauerstoff zusammengehalten werden, kennt man noch das Silicium-Triäthyloxyd, $Si_2O(C_2H_5)_6$ oder

$$O\begin{cases}Si(C_2H_5)_3\\Si(C_2H_5)_3\end{cases}'$$

ein Körper, der zwischen 232 und 235° C. siedet, sich ohne Zersetzung in Schwefelsäure löst und durch Wasser wieder daraus abgeschieden werden kann.

Erhitzt man ein Gemenge von Zinkäthyl und Siliciumoxychlorür (3 Mol. auf 1) in zugeschmolzenen Röhren während 16—18 Stunden auf 180° C., so erhält man eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der eben genannten Verbindung besitzt. Nach diesen Versuchen kann die Gegenwart von Sauerstoff im Siliciumoxychlorür kaum bezweifelt werden.

Die Formel wurde ausserdem durch die Dampfdichte bestimmt, welche zu 10,05 gefunden wurde, während die Theorie 9,86 verlangt.

Digitized by Google

XXIX.

Einwirkung organischer Säuren auf die Nitrile der Fettsäure-Reihe.

Gautier theilt (Compt. rend. t. 67, p. 1265) über die Einwirkung verschiedener organischer Säuren auf die Nitrile Folgendes mit.

Blausäure (Formonitril) *und Essigsäure.* Die beiden Körper wirken immer nur in kleiner Menge und erst gegen 200° C. aufeinander ein. Beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren, welche das Gemisch enthalten, entweicht viel Kohlenoxyd. Unterwirft man das Gemisch der fractionirten Destillation, so geht zuerst viel Blausäure und unzersetzte Essigsäure über; dann steigt die Temperatur von 120° C. rasch auf 290° C. und es geht bis 220° C. eine dicke Flüssigkeit über, während sich gleichzeitig Kohlenoxyd entwickelt. Der zwischen 215 und 220° C. übergegangene Theil erstarrt zu Krystallen, die bei 12° C. schmelzen und nach der Analyse Acetamid sind. Die Entwickelung von Kohlenoxyd zwischen 190 und 215° C. beweist, dass die Bildung von Acetamid der von Form-Acetamid vorhergegangen ist, welches bei dieser hohen Temperatur zersetzt wird. Die Entstehung erfolgt daher nach den beiden Gleichungen:

$$\underbrace{N(\overset{III}{C}H)}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{C_2H_3O,OH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{N(\overset{III}{C}H)OH,C_2H_3O}_{\text{Formacetamid}}.$$

$$\underbrace{N(\overset{III}{C}H)OH,C_2H_3O}_{\text{Formacetamid}} = CO + \underbrace{C_2H_5NO}_{\text{Acetamid}}.$$

Man beobachtet zu gleicher Zeit die Entwickelung von Blausäure, welche sich durch Zersetzung des Formacetamid in seine beiden Componenten bildet,

$$N(CH)OH,C_2H_3O = NCH + C_2H_3O,OH.$$

Acetonitril und Essigsäure. Das Gemisch von 1 Mol. Acetonitril und 1 Mol. krystallisirter Essigsäure wird beim mehrstündigen Erhitzen auf 100—140° C. dem Ansehen nach nicht verändert. Erhitzt man bis 200° C., so findet im Verlauf einiger Zeit eine Contraction von mehr als $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens statt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht

Digitized by Google

kein Gas; destillirt man die Flüssigkeit, so gehen zuerst die beiden unveränderten Körper über, dann steigt die Temperatur rasch auf 210° und es geht ein syrupförmiger Körper über, der bald krystallinisch erstarrt und bei 59° C. schmilzt. Eine kleine Menge schmilzt bei 68° und verflüchtigt sich gegen 222° C. Der zwischen 210—215° C. übergehende Theil besass die Zusammensetzung des bereits von Strecker beschriebenen Diacetamids, so dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{N(C_2H_3)}_{\text{Acetonitril}} + \underbrace{C_2H_3OH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{N(C_2H_3)OH,C_2H_3O}_{\text{Diacetamid}}.$$

Propionitril und Essigsäure. Wenn man während 20 bis 25 Stunden Propionitril mit überschüssiger Essigsäure erhitzt, so finden dieselben Erscheinungen wie beim vorigen Versuch statt. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht gegen 212—217° C. eine Flüssigkeit über, in welcher sich im Verlauf von 24 Stunden lange, feine, nur seidenartige Nadeln absetzen, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und sorgfältig von der Flüssigkeit getrennt wurden. Nach der Analyse waren sie nach der Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ zusammengesetzt.

Mit kohlensaurem Kali behandelt, gaben sie essigsaures Kali und Ammoniak; mit Wasser bei 200° C. lieferten sie essigsaures Ammoniak. Sie sind daher als ein Amid mit dem Radical Acetyl zu betrachten und zwar entspricht ihre Formel einer Vereinigung von Acetamid mit Diacetamid.

$$N_2\left\{\begin{matrix}3C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}2C_2H_3O\\H\end{matrix}\right..$$

Vf. nennt die Verbindung Triacetodiamid, und ist sie identisch mit einer Verbindung, welche Strecker im Jahre 1857 bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid erhielt. Der Körper bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2N(C_3H_5)}_{\text{Propionitril}} + \underbrace{3C_2H_3O,OH}_{\text{Essigsäure}} + H_2O = \underbrace{N_2\left\{\begin{matrix}3C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Triacetodiamid}} + \underbrace{2C_3H_5O,OH}_{\text{Propionsäure}}.$$

Erhitzt man Propionitril und Essigsäure zu gleichen Molekülen und nur einige Stunden bis gegen 200° C., so geht

Digitized by Google

bei der fractionirten Destillation bei 220° C. eine Flüssigkeit über, welche bald zu bei 68° C. schmelzenden Nadeln erstarrt, die nach der Analyse die Formel $C_7H_{14}N_2O_3$ besitzen. Mit Kalilauge behandelt liefern diese Krystalle essigsaures und propionsaures Ammoniak und sind demnach Propiodiacetodiamid =

$$N_2\begin{cases}C_3H_5O\\2C_2H_3O\\H_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad N\begin{cases}C_3H_5O\\C_2H_3O,N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases}\\H\end{cases},$$

welches nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$2N(C_3H_3) + 2C_2H_3O,OH + H_2O = C_7H_{14}N_2O_3 + C_3H_5O,OH.$$

Das Triacetodiamid entsteht durch längere Einwirkung der Essigsäure auf den eben beschriebenen Körper, nach der Gleichung:

$$N\begin{cases}C_3H_5O\\C_2H_3O,N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases}\\H\end{cases} + C_2H_3O,OH =$$

$$N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O,N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases}\\H\end{cases} + C_3H_5O,OH,$$

und lässt sich die Propionsäure in der That in der bei 140° C. übergehenden Flüssigkeit nachweisen.

XXX.

Notizen.

1) Ueber einige neue Producte aus dem amerikanischen Petroleum.

Bei der Destillation einer grösseren Menge Petroleum erhielt Lefèbvre ungefähr 10 Liter einer bei — 3° C. siedenden Flüssigkeit, über die er (Compt. rend. t. 67, p. 1353) Folgendes mittheilt. Dieselbe wurde in einem Apparat destillirt, welcher mit zwei Schlangenröhren verbunden war, von denen die eine auf 0° C., die andere auf — 20° C. abgekühlt war. In der zweiten Röhre verdichtete sich eine Flüssigkeit, welche bei — 17° C. siedete und aus 70—75 p.C. Propylwasserstoff

Digitized by Google

und 30—35 p.C. Butylwasserstoff bestand. Das spec. Gew. des Gemisches bei — 25° C. betrug 0,613, es ist daher leichter als alle bekannten Flüssigkeiten. Die Dichte des sich bei — 17° C. entwickelnden Gases betrug 1,60. Das Gas mit Kupferoxyd verbrannt gab einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, welcher der Formel C_6H_8 entspricht.

Die mit Chlor behandelte Flüssigkeit gab Propylchlorür, welches zwischen 35 und 40° C. siedete.

Die letzten Theile der Destillation lieferten reinen Butylwasserstoff, welcher bei 0° C. siedet und dessen spec. Gew. = 0,624 bei — 1° C. ist.

Das bei — 17° C. siedende Gemenge ist ausgezeichnet zur Erhaltung niedriger Temperaturen. Beim Daraufblasen eines Luftstroms erhält man leicht eine Temperatur von — 25 bis 30° C. und im luftleeren Raum sogar — 45° C.

Die während der Operation bei 10—15° C. übergehende Flüssigkeit bestand aus Butyl- und Amylwasserstoff und hat die merkwürdige Eigenschaft, auf die Haut getröpfelt und durch Blasen zur raschen Verdunstung gebracht, eine mehrere Minuten anhaltende vollständige Gefühllosigkeit hervorzubringen.

Wenn man in dem bei 80—90° C. siedenden Theil des Petroleums Schwefel auflöst und langsam erkalten lässt, so scheidet sich derselbe zuerst in sehr durchsichtigen krystallinischen Nadeln aus; sobald die Temperatur auf 60° gesunken ist, werden dieselben plötzlich undurchsichtig und es bilden sich gut ausgebildete und durchsichtige Oktaëder, welche den aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen vollständig gleichen; die Flüssigkeit verhält sich also gegen Schwefel gerade wie das Benzol.

---

2) Modification des Verfahrens mittelst Baryt aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff zu bereiten.

Bekanntlich absorbirt der Baryt bei schwacher Rothgluth in einem Luftstrom Sauerstoff und verbindet sich damit zu Baryumsuperoxyd, aus welchem man die eine Hälfte des Sauerstoffs durch stärkeres Erhitzen wieder vertreiben kann.

Digitized by Google

Zur Bereitung einer grösseren Menge Sauerstoff auf diesem Wege theilt Gondolo (Compt. rend. t. 66, p. 488) folgendes Verfahren mit.

Eine Röhre von Guss- oder Schmiedeeisen, inwendig mit einem Magnesiumkitt ausgekleidet und von aussen mit Asbest umgeben, um die Porosität des Metalls und die Abnutzung durch die Hitze des Feuers zu vermindern, wird in einen Ofen von Ziegelsteinen gelegt, welcher mit Vorrichtungen versehen ist, die Temperatur zu ändern und mit leichter Mühe eine gelinde und lebhafte Rothgluth hervorzubringen. Die Röhre wird mit einem Gemisch von Baryt, Kalk und Magnesia gefüllt, welchem eine kleine Menge mangansaures Kali zugesetzt ist, um das Zusammensintern zu verhindern.

Mit einem solchen Apparat hat Vf. 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen vorgenommen, so dass er ihn als den einfachsten Apparat grössere Mengen Sauerstoff aus der Luft zu bereiten, empfehlen kann.

---

3) Zur Darstellung des Strontiums.

Grössere Mengen Strontium stellt Benno Franz in Görlitz nicht auf elektrolytischem Wege dar, sondern mittelst Erhitzens von Strontiumamalgam im Wasserstoffstrom bei mässiger Rothgluth. Der Vf. pflegt dazu zweckmässigerweise einen eisernen Rose'schen Reductionstiegel anzuwenden. Natürlich muss der Wasserstoff sehr gut getrocknet sein. Das Strontium findet sich schliesslich geschmolzen als Kuchen vor, der sich leicht aus dem Tiegel entfernen lässt. Hat man das Metall bei zu niederer Temperatur zu kurze Zeit dem Feuer ausgesetzt, so resultirt ein Strontium, das noch Spuren von Quecksilber enthält.

Um sich das Strontiumamalgam darzustellen, erhitzt der Vf. Natriumamalgam mit gesättigter Chlorstrontiumlösung bis 90° und wiederholt dies mehrmals, wäscht dann gut aus und trocknet rasch und sehr vollständig zwischen Löschpapier. So ist das Strontiumamalgam an der Luft bei weitem unbeständiger als das Amalgam des Baryums und Natriums.

Zum benöthigten Natriumamalgam nehme man auf

Digitized by Google

1 Kilogrm. Quecksilber nicht mehr als höchstens 250 Grm. Natrium, da ein Ueberschuss nach des Vfs. vielseitiger Erfahrung zwecklos ist, weil er einfach unter lebhafter Feuererscheinung in der Chlorstrontiumlösung verbrennt.

Was das Strontium selbst anlangt, so resultirt dasselbe als ein schwach gelbliches, dem Baryum ähnliches Metall, das sich ziemlich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen lässt.

An der Luft oxydirt es sich ungemein rasch und leicht; hält man es in der Hand, so erzeugt es nach wenigen Augenblicken schon eine bedeutende Hitze, die sich bald soweit steigert, dass man das Metall kaum noch halten kann. An der Luft erhitzt, verbrennt es, wie das Baryum, mit stark intensivem Lichte und merkwürdigem Funkensprühen.

Es schmilzt bei mässiger Rothgluth und ist selbst bei heller Rothgluth noch nicht flüchtig. Das spec. Gew. ist 2,4.

---

4) Ueber die Dichte der Dämpfe des Calomel.

Von

Debray.

(Compt. rend. t. 66, p. 1339.)

Die Dichte der Dämpfe des Calomel ist von Mitscherlich und neuerdings von Sainte-Claire Deville und Troost bestimmt worden; die von letzteren gefundene Zahl (D = 8,21) unterscheidet sich weniger von der theoretischen (D = 8,15), zu welcher man gelangt, wenn man annimmt, dass die Formel HgCl 4 Vol. Dampf entspricht (Hg = 200, Cl = 35,5. H = 1 = 2 Vol.).

Die neueren Chemiker, welche mit Würtz den modernen Ideen über Atomigkeit huldigen, schreiben die Formel des Calomel Hg_2Cl_2, aus Gründen, die hier nicht entwickelt werden können, und da sie nicht zugeben, dass die Formel eines Körpers 8 Vol. Dampf entsprechen könne, nehmen sie an, dass das Quecksilberchlorür bei der Temperatur, bei welcher seine Dampfdichte genommen ist, sich in metallisches Quecksilber und $HgCl_2$ zersetze, deren Dämpfe je 4 Vol. einnehmen.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass das Calomel sich

Digitized by Google

bei der Temperatur, bei welcher seine Dichte genommen wurde, nicht zersetzt, da eine Goldplatte, in den Ballon gebracht, in welchem dieselbe bei 440° C., dem Kochpunkt des Schwefels, bestimmt wurde, ihren Glanz und ihre Dehnbarkeit bewahrt.

Von der Empfindlichkeit dieser Reaction kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Goldplatte, in zur nahen Rothgluth erhitzte Quecksilberjodiddämpfe bringt; der Körper zersetzt sich bei dieser Temperatur, wie Versuche von Deville gezeigt haben, und man sieht daher die Goldplatte weiss und so brüchig werden, dass sie mit den Fingern zu Staub zerrieben werden kann. Das Calomel zeigt daher keine Zersetzung bei einer Temperatur von 440° C., und wenn seine Formel Hg_2Cl_2 begründet wäre, müsste man dasselbe zu den Körpern zählen, deren Dampfdichte 8 Vol. entspricht.

---

5) Die im Saft der Melonen enthaltenen Kohlenhydrate.

Die zuckerartigen Substanzen oder solche Körper, aus welchen dieselben gebildet werden, sind nach Angaben von Commaille (Compt. rend. t. 67, p. 1358) viel zahlreicher und von verschiedeneren Eigenschaften, als man bisher annahm. Wenn man den Saft der Melonen zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung untersucht, so findet man bald Zuckerstoffe, welche linkes Drehungsvermögen und keine von den Eigenschaften der bis jetzt aufgefundenen Körper besitzen, bald rechtsdrehende und von den vorigen verschiedene Substanzen; ausserdem findet sich noch eine Substanz, die mit dem Levulin identisch zu sein scheint und endlich noch Körper von anderen Eigenschaften. Vf. schliesst hieraus, dass die Frage nach den Kohlenhydraten, die sich in den Pflanzen finden, sehr schwierig zu beantworten sei, da dieselben fortwährend Umwandlungen ausgesetzt seien.

---

6) Chemische Analyse der Jodquelle zu Roy nächst Freistadt in Schlesien.

Herr Prof. Redtenbacher hat der Wiener Akademie der Wissenschaften die Resultate der chemischen Analyse der

Digitized by Google

Jodquelle zu Roy nächst Freistadt in Schlesien vorgelegt, welche in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Josef Barber ausgeführt wurde und die der Haller Jodquelle ähnlich sind.

In 10000 Th. sind enthalten:

Chlornatrium	219,680
Chlorkalium	2,062
Chlorcalcium	21,384
Chlormagnesium	7,740
Brommagnesium	1,016
Jodmagnesium	0,319
Kohlensaures Magnesium	1,832
Kohlensaures Eisen	0,505
Freie Kohlensäure	0,594
Kieselsäure	0,554
Organische Substanz	0,432
Summe der fixen Bestandtheile	251,6

Der Vergleichung wegen mögen angeführt werden die Bestandtheile der

Jodquelle in Hall, analysirt von Kauer	in 10000 Th.	Jodquelle in Luhatschowitz, analysirt von Ferstl	in 10000 Th.
Chlornatrium	121,700	Chlornatrium	43,593
Chlorkalium	0,397	Chlorkalium	2,108
Chlorcalcium	4,009	Bromnatrium	0,116
Chlormagnesium	2,426	Jodnatrium	0,237
Chlorammonium	0,733	Fluorcalcium	0,012
Brommagnesium	0,584	Phosphors. Thonerde	0,086
Jodmagnesium	0,426	Kohlens. Natrium	56,265
Kohlensaures Eisen	0,044	Kohlens. Lithium	0,017
Thonerde	0,147	Kohlens. Magnesium	0,667
Kieselerde	0,249	Kohlens. Baryum	0,088
Freie Kohlensäure	4,366	Kohlens. Calcium	5,739
Fixe Bestandtheile	130,715	Kohlens. Strontium	1,157
		Kohlens. Eisen	0,242
		Kohlens. Mangan	0,033
		Kieselsäure	0,620
		Fixe Bestandtheile	109,980

(Anz. d. Wien. Akad. d. W. 1869, No. 18.)

Digitized by Google

XXXI.

Ueber einige vom Gährungs-Propylalkohol abgeleitete Propylverbindungen.

Von

E. T. Chapman und M. H. Smith.

(Journ. of the chemical soc. June 1869.)

Die Vff. hatten in einer früheren Abhandlung (Journ. of the chem. soc. März 1869) eine Flüssigkeit beschrieben, deren Siedepunkt von 79—106° schwankte, und aus der sich durch fractionirte Destillation keine Substanz mit bestimmtem Siedepunkt gewinnen liess. Eine Hauptschwierigkeit für die fractionirte Destillation lag in der Unmöglichkeit, die ursprüngliche Flüssigkeit völlig wasserfrei zu erhalten. Sie wurde daher mit einem grossen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure behandelt und die durch diese Behandlung entstandenen Bromide wurden dann einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Die erste unter 70° siedende Fraction war ausserordentlich klein, der nächste Antheil siedete bei 70—71°, der letzte bei 92°. Diese letztere Fraction bestand zu $^7/_8$ aus reinen Butylbromid. Die zwischen 70—71° siedende Flüssigkeit wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen und lieferte circa 284 Grm. reinen Propylbromids. Dasselbe ist farblos und besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der mehr an Aethyl- als Butylbromid erinnert. Der Siedepunkt lag bei 762 Mm. Barometerdruck zwischen 70,3—70,8°; das spec. Gew. bei 16° betrug 1,3532.

Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird das Propylbromid leicht und ohne Entwickelung von Olefine zersetzt. Mit essigsaurem Kali und Eisessig im Wasserbade zersetzt, liefert es leicht ohne Spur von Gasentwickelung Propylacetat und Bromkalium. Die Zersetzung scheint aber keine vollkommene zu sein. Noch weniger vollkommen und schnell geht die Umsetzung bei Anwendung von Silberacetat vor sich.

Bei Behandlung mit verdünntem Natriumamalgam bildet sich leicht und vollständig Quecksilberpropyl. Unter dem

Digitized by Google

Einfluss von Cyankalium und Alkohol entsteht Propylcyanid. Quecksilbercyanid bewirkt die Bildung von Isocyanid. Natrium wirkt beziehungsweise nur wenig auf das Propylbromid ein, jedoch sehr schnell und heftig, wenn Aether hinzugefügt oder wenn Natrium mit reinem Bromid in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt wird. In der Kälte übt concentrirte Schwefelsäure keinen Einfluss aus, beim Erhitzen tritt jedoch Zersetzung ein.

Der Propylalkohol wird aus dem Bromid dadurch erhalten, dass man letzteres in das Acetat überführt und dieses weiter zersetzt; da es aber sehr schwer ist das Bromid völlig in Acetat überzuführen, so schmolzen die Vff. das noch Bromid enthaltende Acetat mit starkem kaustischen Ammoniak ein und erhitzten im Wasserbade, wobei das Bromid in Propylamin, das Acetat, freilich nur theilweise, in Alkohol überging. Der Röhreninhalt wurde mit Essigsäure neutralisirt und destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali gesättigt und die ölige Flüssigkeitsschicht abgehoben. Diese, aus Alkohol und Acetat bestehend, lieferte mit gepulvertem Natronhydrat reinen Propylalkohol, welcher erst durch kohlensaures Kali, dann durch Aetzbaryt entwässert wurde.

Der Propylalkohol ist eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlich intensivem, aber nicht unangenehmem Geruch, der an Aethylalkohol, aber durchaus nicht an Amylalkohol erinnert. Er ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich und gehört zu den am schwersten zu trocknenden Substanzen; siedet bei 770 Mm. Barometerdruck zwischen 97—98° und hat ein spec. Gew. von 0,812. Bei der Oxydation liefert er nur Propionsäure und wird durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in Propyljodid übergeführt.

Letzteres ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die im Geruch an Jodäthyl erinnert, siedet bei 102—103°, hat ein spec. Gew. von 1,7343 bei 16° und wird vollkommen und leicht durch essigsaures Kali und Eisessig in das Acetat umgewandelt.

Das Acetat konnte nicht frei von Alkohol erhalten werden; es scheint specifisch schwerer als andere Acetate zu sein und gleicht im Geruch dem Butylacetat.

Digitized by Google

Die physikalischen Unterschiede der bekannten Propyl- und Isopropylverbindungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Siedepunkt		Spec. Gew.	
	Propyl-	Isopropyl-	Propyl-	Isopropyl-
Alkohol . . .	97°	84°	0,812	0,791
Bromid	70,5°	60—63°	1,3532	1,320
Jodid	102°	90°	1,7343	1,700

Die chemischen Differenzen sind ebenso hervortretend. Propyljodid giebt mit Natriumäthylat Aethyl-Propyläther und kein Propylen. Das Isojodid liefert dagegen mit dem gleichen Reagens fast nur Propylen. Propylalkohol giebt bei der Oxydation Propionsäure, der Isopropylalkohol dagegen Essigsäure und Kohlensäure.

Die Vff. haben später noch eine Methode aufgefunden, aus Aethylalkohol, welcher so geringe Mengen von Propylalkohol beigemengt enthält, dass durch fractionirte Destillationen eine Trennung des letzteren nicht möglich ist, den Propylalkohol zu separiren. Sie mischen zu diesem Zweck ein solches Alkoholgemisch mit dem doppelten Volumen Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. und destilliren. Das Destillat besteht aus den Alkohol-Jodüren, aus Aethylalkohol und Wasser. Die ganze Menge des beigemengt gewesenen Propylalkohols ist hierbei in Propyljodid umgewandelt, und findet sich in der ersten Portion der überdestillirten Jodüre. Was später abdestillirt, ist reines Jodäthyl. Die gemischten Jodide sind durch fractionirte Destillationen leicht zu trennen und lassen sich dann in die reinen Alkohole überführen.

XXXII.

Ueber Amylbromid.

Von

E. T. Chapman und M. H. Smith.

(Journ. of the chem. soc. June 1869.)

Die Eigenschaften des Amylbromids sind bis jetzt wenig bekannt und zum Theil ungenau angegeben. Es ist eine farb-

Digitized by Google

lose bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch; sein Siedepunkt liegt bei 121°, sein spec. Gew. bei 16° ist 1,217. Es lenkt, wenn es aus rechtsdrehendem Amylalkohol dargestellt ist, die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts ab; auch nach mehrfacher Destillation wird diese Eigenschaft nicht vermindert. Bei seiner Siedetemperatur wird das Bromid von Natrium sehr heftig zersetzt.

Um dasselbe darzustellen wurde Amylalkohol mit Bromwasserstoffgas gesättigt, mit dem gleichen Volum wässeriger concentrirter Bromwasserstoffsäure gemischt und das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Erhitzen kann auch in offenen Gefässen ausgeführt werden, wenn man dafür sorgt, dass die Dämpfe condensirt zurückfliessen. Nachdem man die neu entstandene Verbindung abgeschieden und mit Wasser gewaschen hat, destillirt man sie unter Zusatz einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron. Die in der Vorlage condensirte leichtere Schicht wird sorgfältig entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen, um Bromide von niedrigerem Siedepunkt zu entfernen.

Es ist sehr zweifelhaft, ob das durch Einwirkung von Brom und Phosphor, resp. Phosphorbromid auf Amylalkohol dargestellte Product wirklich reines Amylbromid ist. Vff. beobachteten, dass nach diesem Verfahren auch Amylen und Paraamylen entstehen.

XXXIII.

Ueber die Valenz des Natriums.

(Journ. of chem. soc. June 1869.)

In einer früheren Arbeit hat J. A. Wanklyn gezeigt, dass die bei der Einwirkung von Natrium auf Alkohol gebildete Verbindung eine andere Zusammensetzung habe, als man bisher angenommen hatte. Es treten nämlich 4 Mol. Alkohol und 1 Mol. Natrium in Wirkung, aber so, dass nur 1 Mol. Alkohol in seiner innern Zusammensetzung angegriffen wird, während die drei anderen Molekule sich zur entstandenen Verbindung addiren. Die Verbindung ist ausserordent-

Digitized by Google

lich leicht, ziemlich beständig, schmilzt bei 100° C. und kann ohne sich zu zersetzen im Wasserbade erhitzt werden. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\} \overset{VII}{Na}.$$

Das Natrium wäre demnach septivalent. Werden die Krystalle über 100° C. erhitzt, so entweicht allmählich der Alkohol und wird die Temperatur längere Zeit auf 200° C. erhalten, so gehen alle drei Alkohole fort und das Natrium bleibt mit dem Uebrigen verbunden. Vf. giebt für die Verbindung die Formel

$$\overset{III}{Na}\left\{\begin{matrix} (\overset{II}{C_2}H_4) \\ OH \end{matrix}\right.,$$

nimmt also darin das Natrium trivalent an. Er nennt diese Verbindung *„absolutes Natriumäthylat* oder *Natriumäthylenoxydhydrat."* Bei Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoff bildet sich unter directer Addition

$$\overset{III}{Na}\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ H \\ SH \end{matrix}\right.,$$

eine ziemlich beständige Verbindung, welche aber bei 100° C. in Natrium-Alkohol und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Nach Angabe des Vfs. addiren sich zum Natriumäthylenoxydhydrat in gleicher Weise auch Chlorwasserstoff und Chloracetyl

$$\overset{III}{Na}\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right. \text{ und } \overset{III}{Na}\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ C_2H_3O. \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Bei der Behandlung mit Essigäther entsteht

$$\overset{III}{Na}\left\{\begin{matrix} (\overset{II}{C_2}H_4) \\ O(C_2H_3O) \end{matrix}\right.,$$

Digitized by Google

bei Behandlung mit Valeriansäureäther

$$Na^{III}\begin{cases}(C_2^{II}H_4)\\O\,.\,(C_5H_9O)'\end{cases}$$

bei Behandlung mit Benzoësäureäther

$$Na^{III}\begin{cases}(C_2^{II}H_4)\\O\,.\,(C_7H_5O)'\end{cases}$$

Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, sich aber bei 100—150° C. zersetzen. So zerfällt z. B. die Verbindung des Natriumäthylenoxydhydrats mit Chloracetyl in Chlornatrium und Essigäther.

XXXIV.

Ueber die Derivate des Propans (Propylhydrids).

Die Existenz des primären Propylalkohols erschien nach Untersuchungen von Mendelejeff, Linnemann und Siersch, Butlerow und Ossokin ziemlich zweifelhaft, obgleich derselbe von Chancel, später von Fittig in gewissen Fuselölen nachgewiesen und von Linnemann durch Synthese dargestellt worden war. C. Schorlemmer wurde bei dem Versuche zur künstlichen Darstellung des primären Propylalkohols von folgenden Betrachtungen geleitet (Proc. of the Royal Soc. 17, 372).

Nach der jetzt allgemein gewordenen Annahme, dass die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs gleichwerthig seien, kann nur ein Kohlenwasserstoff, C_3H_8, existiren, und es muss dieser Körper (Propan) dadurch erhalten werden können, dass man im secundären (Iso-) Propyljodid das Jod durch Wasserstoff ersetzt und auf das Product der Einwirkung Chlor einwirken lässt. Man führt die Operation so aus, dass man Isopropyljodid in einem Kolben mit Zinkstaub versetzt und Salzsäure unter Abkühlung darauf wirken lässt. Ohne Abkühlung ist die Reaction zu heftig und das entwickelte Gas ist dann mit Isopropyljodid beladen. Um das Gas vor der Einwirkung des Chlors möglichst zu reinigen, wurde es erst

Digitized by Google

durch Nordhäuser Schwefelsäure, sodann durch ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, schliesslich durch Natronhydrat geleitet. Als Gasometer diente eine grosse tubulirte Glasglocke, welche mit concentrirter Kochsalzlösung gefüllt, in einer mit derselben Flüssigkeit gefüllten Wanne umgestülpt war. Es wurden in diese Glocke abwechselnd bei diffusem Sonnenlichte Propan und Chlor eingeleitet. Die neue Chlorverbindung, welche sich am Boden des unteren Gefässes ansammelt, wurde von Zeit zu Zeit mittelst einer Pipette herausgezogen. Nach mehrfacher Wiederholung des Processes wurde so viel Flüssigkeit gewonnen, dass dieselbe nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern über Kalihydrat der Destillation unterworfen werden konnte. Dieselbe begann bei 42° C. zu sieden, die Temperatur stieg aber allmählich bis auf 200°. Nach mehrmaliger Rectification erwies sich der bei 42—46° C. siedende Antheil als reines primäres Propylchlorid.

Ber.	Gef.
45,2 p.C.	45,5 p.C. Chlor.

Um aus diesem Chlorid den primären Propylalkohol zu erhalten, wurde dasselbe mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt. Die Umsetzung war jedoch keine vollkommene, daher das so gewonnene Propylacetat nicht rein war. Aus einem Theile des Röhreninhalts wurde durch Oxydation mit Chromsäure Propionsäure darzustellen versucht. Das aus dem Destillat dargestellte Silbersalz gab im Mittel aus 4 Fractionen 59,73 p.C. Silber, während der Berechnung nach das propionsaure Silber 59,67 p.C. Silber enthält. Das Bleisalz war nicht krystallisirt zu erhalten, sondern trocknete zu einer amorphen gummiartigen Masse ein. Da andere Säuren unter den Oxydationsproducten nicht gefunden wurden, musste die gewonnene alkoholische Flüssigkeit primärer Propylalkohol gewesen sein. Um ihn selbst zu isoliren, wurden die noch übrigen Flüssigkeitsmassen mit Kaliumcarbonat zersetzt, die abgehobene Flüssigkeit zuerst über geschmolzenes Kaliumcarbonat und dann über trockenen Aetzbaryt entwässert und destillirt. Dieselbe war aber noch ein Gemenge. Die Destillation be-

Digitized by Google

gann schon bei 80°, dann stieg der Siedepunkt schnell auf 96°. Aus diesem höher siedenden Antheil wurde sodann durch wiederholte fractionirte Destillation eine zwischen 92—96° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Normal-Propylalkohols erhalten.

Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material noch nicht aus.

Der zwischen 80—85° C. siedende Antheil schien einen acetalartigen Körper zu enthalten; er wurde durch Behandlung mit Natrium, wovon er selbst nicht angegriffen wird, vom Alkohol befreit.

Die Analyse führte zu der Formel $C_5H_{12}O_2$.

	Ber.	Gef.	
C_5	57,96	57,60	—
H_{12}	11,53	12,11	11,93
O_2	30,78	—	—

Wie dieser Körper entstehen konnte bleibt unklar.

Die bei der Einwirkung von Chlor auf Propan gebildete Flüssigkeit besteht nur zum kleinsten Theile aus primärem Propylchlorid, die Hauptmenge siedet bei 94—98° C. und hat die Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2$.

	Ber.	Gef.
Cl	62,8 p.C.	62,4 p.C.

Diese Verbindung ist also Propylenchlorid; sie liefert, wenn sie mit Kaliumacetat und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird, ein hoch siedendes Acetat, das nach der Zersetzung durch concentrirte Kalilösung und darauf folgende Destillation unter andern Verbindungen auch eine bei 180 bis 190° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Propylglykols giebt.

Ohne sich weiter mit der Reinigung dieser Flüssigkeit zu befassen, wurde dieselbe vom Vf. mit kalter verdünnter Chromsäure oxydirt. Hierbei trat eine reichliche Kohlensäureentwickelung auf und im Anfange der Reaction machte sich ein starker Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Nach der Destillation erwies sich die übergegangene Säure aus der Analyse des Silbersalzes als Essigsäure.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich eine allge-

Digitized by Google

meine Methode, secundäre Alkohole in die primären überzuführen: man ersetzt in den secundären Jodiden das Jod durch Wasserstoff in *stat. nasc.*, und setzt darauf den entstandenen Kohlenwasserstoff der Einwirkung des Chlors aus, wobei die primären Chloride gebildet werden. Wichtiger noch für die Theorie der Substitution ist die Thatsache, dass bei der Chlorirung des Propans Propylenchlorid $CH_3 - CHCl - CH_2Cl$ auftritt, was um so weniger zu erwarten war, als bei der Chlorirung des Aethans, C_2H_6, Aethylidenchlorid, $CH_3 - CHCl_2$, gebildet wird. Es steht also diese Thatsache mit den bis jetzt aufgestellten Theorien der Substitution in Widerspruch.

XXXV.

Ueber die Farbstoffe der Gelbbeeren.

Die Körner des färbenden Kreuzdorns enthalten einen oder mehrere in Wasser lösliche Farbstoffe, welche unter gewissen Umständen, namentlich beim Kochen mit Schwefelsäure sich in mehr oder weniger lösliche gelbe Pigmente umwandeln (Xanthorhamnin von Gellaty und Rhamnegin von Lefort). Gellaty giebt an, dass diese Zersetzung unter Abspaltung eines Zuckers geschehe, Lefort sieht sie nur als eine molekulare Umwandlung des ursprünglichen Farbstoffs an, während Bolley seinerseits das Rhamnegin als identisch mit dem Quercitrin betrachtet. Um diese verschiedenen Angaben aufzuklären, hat Schützenberger (Compt. rend. t. 67, p. 177) von Neuem Versuche über die Natur der Farbstoffe angestellt.

Uebereinstimmend mit den Untersuchungen von Gellaty fand er, dass das Rhamnegin sich beim Kochen mit Schwefelsäure in einen löslichen Zucker und einen unlöslichen Farbstoff spaltet, er erhielt aus 100 Th. löslichem Farbstoff 65 Th. Zucker und 42 Th. unlösliches Pigment.

Der Zucker des Rhamnegin ist nicht krystallisirbar und von einem sehr süssen Geschmack; mit der Luftpumpe getrocknet erhält man ihn als eine weiche amorphe Masse, die

Digitized by Google

sehr hygroskopisch und zerfliesslich ist. Er dreht die Polarisationsebene rechts, sein Drehungsvermögen beträgt ungefähr 26°. Er besitzt die Formel $C_6H_{14}O_6$, ist also isomer mit dem Mannit. Auf 100° C. erhitzt wird er braun, verliert Wasser und entwickelt den Geruch von Caramel. Seine Zusammensetzung ist alsdann $C_6H_{12}O_5$.

Der in Wasser unlösliche Farbstoff weicht sowohl in der Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften vom Quercitrin ab. Erstere kann durch die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ ausgedrückt werden.

Die Formel des Rhamnegin ist $C_{24}H_{32}O_{14}$.

Man hat daher für die Zersetzung:

$$\underbrace{C_{24}H_{32}O_{14}}_{\text{Rhamnegin}} + 3H_2O = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnetin}} + \underbrace{2(C_6H_{14}O_6)}_{\text{Zucker}}.$$

Wird Rhamnegin mit Essigsäureanhydrid auf 140° C. erhitzt, so entsteht ein in Wasser unlösliches Derivat desselben, welches sechsmal das Radical C_2H_3O enthält, nämlich $C_{24}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{14}$. Rhamnetin auf dieselbe Weise behandelt, giebt $C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$, einen farblosen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden Körper.

Ausser dem Rhamnegin enthält der Kreuzdorn noch einen diesem isomeren Körper, dessen Zersetzungsproducte von denen des eben beschriebenen abweichen.

Die Beeren enthalten ausserdem noch einen unlöslichen Farbstoff, welchen man nach seiner Zusammensetzung als ein Glukosid von der Formel

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnetin}} + \underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Zucker}} - H_2O = C_{18}H_{22}O_{10}.$$

betrachten kann.

XXXVI.

Ueber einen neuen flüchtigen und zuckerartigen Körper in dem Kautschuk von Gabon.

Von der französischen Colonie Gabon an der Westküste Afrikas wird ein Kautschuk in den Handel gebracht, dessen

Digitized by Google

Aussehen und Eigenschaften von den übrigen Sorten sehr verschieden ist. Um ihn für die Industrie brauchbar zu machen, muss er von einem weissen Saft befreit werden, der bei der Bereitung des rohen Materials in der Colonie selbst nicht abgesondert wird und welcher die Eigenschaften des Kautschuk nach einiger Zeit bedeutend modificirt. In diesem Saft hat Aimé Girard einen neuen Körper aufgefunden, den er *Dambonit* nennt (nach dem Worte n'dombo, wie die Eingeborenen den Kautschuk bezeichnen), und über den er (Compt. rend. t. 67, p. 820) Folgendes mittheilt.

Der Saft auf dem Wasserbad eingedampft, bildet eine trockene gefärbte krystallinische Masse, welche mit Alkohol ausgezogen, fast reinen Dambonit liefert. Die Menge desselben im Kautschuk beträgt ungefähr $^5/_{1000}$ des Gewichts. Der Dambonit ist weiss, von süssem Geschmack, sehr löslich in Wasser, leicht löslich in gewöhnlichem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Er schmilzt bei 190° C. und sublimirt bei 200—210° C. in langen feinen glänzenden Nadeln; bei sorgfältig ausgeführter Sublimation findet keine Zersetzung statt.

Aus Alkohol von 95° C. krystallisirt er in hexagonalen Prismen. Die Krystalle sind wasserfrei und haben die empirische Formel $C_8H_8O_6$ *).

Aus Wasser ist er schwer krystallisirt zu erhalten, er nimmt dabei 3 Aeq. Wasser auf und bildet schiefe Prismen.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf den Dambonit ein, concentrirte und heisse verkohlt ihn. Kalte Salpetersäure löst ihn ohne Zersetzung, heisse oxydirt ihn zu Oxalsäure und Ameisensäure.

Von concentrirten Alkalien wird er selbst bei 100° C. nicht angegriffen, aber seine Löslichkeit wird bei Gegenwart dieser Körper beträchtlich vermindert.

Kalk- oder Barytwasser, essigsaures Blei etc. geben keinen Niederschlag; er reducirt nicht die Fehling'sche Lösung und ist nicht gährungsfähig.

Mit Jodkalium geht er eine Verbindung ein; mischt man heisse alkoholische Lösungen der beiden Körper, so schlägt

*) C = 6; O = 8.

Digitized by Google

sich beim Erkalten eine Verbindung $KJ,2C_8H_8O_6$ in schönen Krystallen nieder.

In Berührung mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird der Dambonit schon in der Kälte angegriffen; bei einer Temperatur von 100° C. ist die Einwirkung in einer halben Stunde vollendet. Salzsäure wirkt bei 100° ebenso, wenn auch weniger energisch. Geht die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren vor sich, so bildet sich Jod- oder Chlormethyl, und ein neuer, neutraler, nicht flüchtiger, gut krystallisirender Körper von süssem Geschmack, welcher die Zusammensetzung der wasserfreien Glykose besitzt und den Vf. *Dambose* nennt.

Die Zersetzung erfolgt nach den Gleichungen:

$$\underbrace{C_8H_8O_6}_{\text{Dambonit}} + HJ = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Dambose}} + C_2H_3J.$$

$$\underbrace{C_8H_8O_6}_{\text{Dambonit}} + HCl = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Dambose}} + C_2H_3Cl.$$

Dambose. Um dieselbe darzustellen, erhitzt man am besten Dambonit mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure auf 100° C., trennt von dem gebildeten Jodmethyl und fällt aus der sauren Flüssigkeit die Dambose durch Alkohol von 95 p.C.; der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, dann in wenig kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit dem hundertfachen Volumen 95grädigen kochenden Alkohols vermischt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen Krystallen ab.

Die Dambose ist weiss und krystallisirt in hexagonalen Prismen. In Wasser ist sie sehr löslich und wird aus demselben in grossen wasserfreien Krystallen erhalten.

Absoluter Alkohol löst sie nicht. Der Geschmack ist süss, jedoch weniger als der des Dambonits.

Bis 230° erhitzt, schmilzt sie ohne Veränderung; über diese Temperatur erhitzt, erfolgt Zersetzung.

Brom wirkt bei 180° C. unter Bildung eines gebromten Körpers auf Dambose ein; Chlorphosphor bildet bei 150° Salzsäure und einen nach Campher riechenden Körper. Kalte Salpetersäure wirkt nicht ein, heisse bewirkt Umwandlung zu Oxalsäure.

Digitized by Google

In kalter Schwefelsäure löst sich die Dambose und bildet damit eine ähnliche Verbindung wie die Glykose. Das Baryt- und Bleisalz sind gummiartige in Alkohol unlösliche Massen von der Formel $C_{18}H_{16}O_{16},2BaO,4SO_3$ und $C_{18}H_{16}O_{16},2PbO,4SO_3$.

Durch Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff lässt sich die freie Säure darstellen, man erhält sie nach dem Eindampfen im Vacuum als einen dicken Syrup. In jener Verbindung bekommt die Dambose einige andere Eigenschaften, z. B. reducirt sie Fehling'sche Lösung, was die freie Dambose nicht bewirkt.

Lösungen von Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden, in Wasser, wirken auf die Dambose nicht ein.

Ammoniakalische Lösung von essigsaurem Blei in Alkohol giebt mit der wässerigen Lösung der Dambose einen weissen Niederschlag von der Formel $C_6H_5O_5,PbO + PbO$.

Eine Lösung von Baryt in Holzgeist giebt ebenfalls einen weissen Niederschlag, dem die Formel $C_6H_6O_6,BaO$ zuzukommen scheint. Die Dambose ist nicht gährungsfähig.

XXXVII.

Ueber einige Eigenschaften der Cyansäure.

Die Eigenschaften der Cyansäure, welche zuerst von Wöhler angegeben wurden, haben Troost und Hautefeuille zum Theil genauer festgestellt und entnehmen wir ihrer Abhandlung darüber (Compt. rend. t. 67, p. 1195) Folgendes.

I. Dampfdichte der Cyansäure.

Die Dampfdichte der Cyansäure kann nach der gewöhnlichen Methode nicht bestimmt werden, denn wenn die flüssige Säure in den Ballon gebracht wird, verwandelt sie sich in festes Cyamelid, welches erst bei einer Temperatur flüchtig ist, bei welcher ohne Gefahr partieller Zersetzung die Dichte nicht mehr bestimmt werden kann. Es wurde daher ein luftleer gemachter und auf die Temperatur, bei welcher man operiren will, erhitzter Ballon mit einem Recipienten in Ver-

Digitized by Google

bindung gebracht, welcher flüssige Cyansäure enthielt und deren Dämpfe ihn alsbald anfüllten. Ein dreifach durchbohrter Glashahn gestattete erst den Ballon luftleer zu machen und dann die Dämpfe eintreten zu lassen.

Ein Manometer zeigt den Moment an, wo die Tension des Cyansäuredampfs dem Atmosphärendruck gleich ist. Nachdem durch den Hahn eine Verbindung mit der äusseren Luft hergestellt ist, wird der Ballon vor der Lampe zugeschmolzen.

Die zu den Versuchen benutzte flüssige Cyansäure wurde durch Erhitzen von trockener Cyanursäure oder reinem Cyamelid in einer Röhre auf 440° C. (durch siedenden Schwefel) erhalten und in einem Recipienten, der in einem Gemisch von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium auf — 20° C. abgekühlt war, aufgefangen. Der Recipient wurde mit dem Löthrohr von der Röhre abgeschmolzen und nachdem in ihm und in dem Ballon ein luftleerer Raum hergestellt war, mit letzterem verbunden.

Von den zwei Bestimmungen gab die bei 100° C. ausgeführte die Dampfdichte = 1,51, die bei 140° C. ausgeführte = 1,50, während die berechnete = 1,488 ist.

II. Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Cyansäure.

Um den Ausdehnungscoëfficienten mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, wurde die Methode von Is. Pierre angewandt. Die Thermometerröhre wurde in eine Kältemischung von — 20° C. gebracht und auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Dichtebestimmung angegeben ist, mit Cyansäure gefüllt. Sobald die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Theilstrich der in gleiche Raumtheile getheilten Röhre gefüllt war, wurde die Röhre vor der Lampe zugeschmolzen. Dann wurde sie an die Seite eines guten Quecksilberthermometers gebracht und das Steigen in beiden Apparaten während der Erwärmung der Kältemischung, welche fortwährend umgerührt wurde, verfolgt.

Die Theilung des Thermometers gestattete $^1/_{10}$ Grad Temperaturerhöhung zu beobachten.

Es wurde auf diese Weise der mittlere Ausdehnungscoëfficient von — 20° auf — 14° = 0,0003300, von — 20°

Digitized by Google

auf $0^0 = 0{,}0006999$, von -3^0 auf $0^0 = 0{,}0008450$ gefunden. Der Ausdehnungscoëfficient wächst daher sehr rasch mit dem Steigen der Temperatur.

Bei 0^0 C. trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Cyamelid und das Volumen vermindert sich, so wie die Temperatur steigt. Endlich wird die Verminderung sehr stark, die Ausscheidung von Cyamelid erfolgt immer rascher, dessen Bildung, die, wie schon Wöhler zeigte, von lebhaften Detonationen und Lichterscheinungen begleitet ist, und endlich zerspringt das Gefäss.

III. Dichte der flüssigen Cyansäure.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der flüssigen Cyansäure wurde ein Apparat angewandt, welcher so eingerichtet war, dass, nachdem der Theilstrich, bis zu welchem das Niveau der eingeschlossenen Flüssigkeit sich erstreckt, und die Temperatur genau abgelesen war, man den grössten Theil der Flüssigkeit in ein grösseres am oberen Theil der Röhre seitlich angebrachtes Reservoir fliessen lassen konnte. Auf diese Weise ging die Umwandlung in Cyamelid vor sich, ohne das Gefäss zu zertrümmern. Dieser seitliche Recipient wird auf gewöhnlicher Temperatur gehalten, während das zu füllende Thermometerrohr in einer Kältemischung von -20^0 C. steht. Im Moment des Zuschmelzens wird notirt 1) die Tension des Dampfes, um die kleine Gewichtsvermehrung zu berechnen, welche der im seitlichen Recipienten enthaltende Dampf bewirkt; 2) die Temperatur der Kältemischung, die fortwährend umgerührt wird; 3) das Volum, welches die Säure im Thermometer einnimmt. Es genügt dann den Apparat zu neigen, damit die grösste Menge Säure in den seitlichen Recipienten gelangt, in welcher ihre Umwandlung erfolgt. Darauf wiegt man.

Die auf diese Weise gefundene Zahl ist $= 1{,}1558$ für das spec. Gew. der Cyansäure bei -20^0 C., und berechnet sich mit Hülfe des oben bestimmten Ausdehnungscoëfficienten das spec. Gew. bei 0^0 C. auf 1,140.

Digitized by Google

XXXVIII.

Vereinigung des freien Stickstoffs mit dem Acetylen; directe Synthese der Blausäure.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. t. 67, p. 1141.)

Der freie Stickstoff zeigt bekanntlich den meisten andern Körpern gegenüber ein sehr indifferentes Verhalten, und nur unter Mitwirkung des elektrischen Funkens gelingt es, ihn direct mit dem Sauerstoff zu verbinden, so bei dem berühmten Versuch von Cavendish, und auch mit Wasserstoff unter Bildung von Spuren von Ammoniak. Ich habe eine ähnliche neue Reaction beobachtet, nämlich die Vereinigung des freien Stickstoff mit Acetylen, welche zur Entstehung von Blausäure Veranlassung giebt.

Das Acetylen ist mit bemerkenswerther chemischer Activität begabt. Direct aus seinen Elementen gebildet, vereinigt es sich mit Wasserstoff im *status nascens* und selbst mit freiem Wasserstoff zunächst zu ölbildendem Gas, und darauf zu Aethylwasserstoff; freies Acetylen kann sich direct mit Sauerstoff verbinden, um Oxalsäure zu bilden; die Alkalimetalle vereinigen sich leicht mit demselben zu Verbindungen, wie C_2HK und C_2K u. s. w. Dasselbe Verbindungsbestreben äussert sich zwischen dem Acetylen und dem freien Stickstoff. Denn lässt man durch ein Gemisch der beiden reinen Gase mit Hülfe des Ruhmkorff'schen Apparats eine Reihe starker elektrischer Funken schlagen, so nimmt die Gasmischung bald den charakteristischen Geruch von Blausäure an; man braucht sie dann nur mit ein wenig Kalilauge zu schütteln, um die Blausäure zu binden, und kann hernach das Cyankalium leicht nachweisen. Mit Hülfe der bekannten Mittel lässt sich die Blausäure auch quantitativ bestimmen.

Jene Bildung von Blausäure ist von einer gleichzeitigen Zersetzung des Acetylens in Kohle und Wasserstoff begleitet. Diese Zersetzung lässt sich vermeiden, wenn man gleich

Digitized by Google

anfangs zu dem Gemisch ein genügendes Volumen Wasserstoff, z. B. zehnmal das Volumen des angewandten Acetylens hinzufügt. Man beobachtet dann keine Abscheidung von Kohle und die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_2H_2 + N_2 = 2CHN.$$

Mit andern Worten Acetylen und Stickstoff verbinden sich zu gleichen Volumen und ohne Verdichtung. Dies sind dieselben Beziehungen, welche wir bei der Vereinigung des Cyans mit dem Wasserstoff finden,

$$C_4N_2 + H_2 = 2C_2HN.$$

Die Einwirkung des Stickstoffs auf das Acetylen beginnt sehr rasch, lässt jedoch bald nach. Bei einem Versuche, welcher mit 160 C.C. eines Gemisches von 10 Vol. Acetylen, 14,5 Stickstoff und 75,5 Wasserstoff angestellt wurde, habe ich, nachdem während $1^1/_2$ Stunden elektrische Funken durchschlagen hatten, 8 C.C. (10 Mgrm.) Blausäure erhalten, ohne Abscheidung von Kohle. Sobald die Reaction nachzulassen beginnt, kann sie von neuem dadurch eingeleitet werden, dass man mittelst eines trocknen Stückes Kali die gebildete Blausäure entfernt, und dann wieder Funken durch das Gemisch schlagen lässt.

Man kann die Reaction ganz zu Ende führen und ein gemessenes Volumen Acetylen vollständig zum Verschwinden bringen, wenn man anfangs in die Röhre einen Tropfen concentrirter Kalilauge giebt, welcher die gebildete Blausäure sogleich absorbirt. Auf diese Weise habe ich bis zu $^5/_6$ eines bestimmten Volums Acetylen in Blausäure umgewandelt (das Fehlen des andern Sechstel erklärt sich durch die unvermeidliche Einwirkung des Wasserdampfes, welcher, wie ich mich überzeugt habe, Kohlenoxyd und Kohlensäure bildet). Dieser Versuch erforderte ein 12—15stündiges Durchschlagen von elektrischen Funken. Umgekehrt habe ich bei Gegenwart eines Ueberschusses von Acetylen mehr als die Hälfte eines gemessenen Volums Stickstoff in Blausäure umwandeln können. Der Rest wäre ohne Zweifel auch verschwunden, wenn der Versuch längere Zeit gedauert hätte.

Die Anwesenheit von Blausäure hindert, wie ich eben

Digitized by Google

gesagt habe, den Fortgang der Reaction. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, dass ein Gemisch von Blausäure und Wasserstoff, durch welches man den elektrischen Funken schlagen lässt, sogleich Acetylen bildet; eine Reaction, welche der eben genannten entgegengesetzt ist. Mit andern Worten, zwischen Wasserstoff, Stickstoff, Acetylen und Blausäure wird unter dem Einfluss des elektrischen Funken ein gewisser Gleichgewichtszustand hergestellt, der Art, dass er die Bildung desjenigen der vier Gase, welches in dem Gemisch fehlt oder welches sich in ungenügender Menge vorfindet, bedingt. Es sind diese Erscheinungen denen ähnlich, welche ich bei der Aetherbildung und bei der Entstehung der Kohlenwasserstoffe in der Hitze angeführt habe.

Das Ammoniak, dessen Einwirkung ich anfangs vermuthete, spielt keine bemerkbare Rolle bei diesen Erscheinungen, denn ich habe seine Bildung nicht nachweisen können, es sei denn dass es sich in den unscheinbarsten Spuren vorfindet. Ich habe ebenfalls dargethan, dass das gasförmige Ammoniak, welches bei Rothgluth unter Bildung von Cyanammonium auf wasserstofffreie Kohle einwirkt, keine Spur Acetylen bildet.

Der freie Stickstoff, welcher dem längern Einfluss des elektrischen Funkens ausgesetzt war, erlangt nicht die Fähigkeit sich nachher mit Wasserstoff und Acetylen zu verbinden.

Die Umwandlung des freien Stickstoffs in Blausäure durch seine Vereinigung mit Acetylen hat eine andere interessante Thatsache im Gefolge. Bekanntlich habe ich früher gezeigt, dass alle Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss des elektrischen Funkens Acetylen bilden; es liegt daher die Vermuthung nahe, dass der Stickstoff gemischt mit irgend einem Kohlenwasserstoffdampf ebenfalls Blausäure bilden werde. Die Wahrheit dieser Thatsache habe ich durch Versuche mit Aethylen und Hexylenhydrür (aus Petroleum) constatirt. Bei Gegenwart von Kali genügt ein 2—3 Minuten langes Durchschlagen des elektrischen Funkens, um mit den gebildeten Producten Berlinerblau zu erhalten. Es ist dies also eine

Digitized by Google

Eigenschaft des Stickstoffs, welche deutlich und leicht nachzuweisen ist.

Diese Bildung der Blausäure ist so bezeichnend, dass sie zu verschiedenen irrigen Ansichten über die Verbindung des Stickstoffs mit Kohle Veranlassung gegeben hat. Es ist bekannt, dass die Gaskohlen, welche durch die elektrische Säule in einer Atmosphäre von Stickstoff erhitzt werden, Spuren von Cyanverbindungen erzeugen. Diese Verbindungen verdanken jedoch ihr Entstehen dem Wasserstoff der angewandten Kohle und der Gegenwart von Wasserdampf in den Gasen; denn wenn man mit wasserstofffreier Kohle und mit vollständig trocknem Stickstoff operirt, erhält man keine erheblichen Spuren von Blausäure. Ebenso lässt das gewöhnliche Cyan, wenn es durch den elektrischen Funken zersetzt wird, meistentheils Stickstoff zurück, der noch Spuren von Cyanverbindungen enthält; man kann hier jedoch auch leicht die Gegenwart einer Spur Acetylen nachweisen, dem bestimmten Anzeichen vom Vorhandensein von Wasserstoff, der vom unvollständigen Trocknen des Cyanquecksilbers herrührt. Das trockne und vollkommen reine Cyan kann durch den elektrischen Funken vollständig in Kohle und freien Stickstoff zerlegt werden, wovon ich mich selbst überzeugt habe, und welches auch schon Buff und Hofmann nachwiesen.

Die Thatsachen, welche ich in Obigem auseinander gesetzt habe, vermitteln die directe Synthese der Blausäure. Kohle vereinigt sich zunächst mit Wasserstoff,

$$C_2 + H_2 = C_2H_2;$$

dann verbindet sich Acetylen mit Stickstoff,

$$C_2H_2 + N_2 = 2CHN.$$

Man kennt schon länger die Bildung von Cyankalium durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle, welches auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt ist, konnte jedoch den Verlauf dieser Reaction nicht vollständig erklären. Ich glaube, dass dieselbe der Synthese von Blausäure analog ist; es würde sich mit andern Worten zunächst Acetylenkalium, C_2K, bilden, ein Körper,

Digitized by Google

den ich wirklich durch Einwirkung von Kalium auf kohlensaures Kali erhalten habe; dann sind die Bedingungen zur Bildung von Cyankalium dieselben wie die zur Entstehung von Kalium. Das Acetylenkalium würde endlich Stickstoff absorbiren,

$$C_2K + N_2 = 2CKN,$$

gerade wie das freie Acetylen Wasserstoff aufnimmt.

Die Umwandlung von Acetylen in Blausäure giebt noch zu anderen Bemerkungen Veranlassung. Ich habe nämlich gefunden, dass Blausäure unter dem Einfluss von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Sumpfgas umgewandelt werden kann,

$$CHN + 3H_2 = CH_4 + NH_3.$$

Aus diesem lässt sich durch eine glatt verlaufende Reaction wiederum Acetylen darstellen:

$$2CH_4 = C_2H_2 + 2H_2.$$

Aus einem Molekül Acetylen bilden sich durch Aufnahme von Stickstoff zwei Moleküle Blausäure, auf dieselbe Weise, wie aus dem Cyan Cyanüre entstehen:

$$(CN)_2 + H_2 = 2CHN,$$
$$(CH)_2 + N_2 = 2CHN.$$

Diese Vereinigung ist um so interessanter, als das Acetylen und das Cyan Abkömmlinge bilden, welche 2 Aeq. Kohlenstoff enthalten, denn beide können entweder in Oxalsäure, $C_2H_2O_4$ oder in Aethylwasserstoff, C_2H_6, umgewandelt werden.

Ich will mit einer Betrachtung anderer Art schliessen, welche sich auf die chemische Wirkung des elektrischen Funkens bezieht. Ich habe früher entwickelt, dass die Blausäure ein Körper ist, welcher sich unter Wärmeabsorption bildet; eben habe ich gezeigt, dass Blausäure durch directe Vereinigung von Kohle, Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einfluss des elektrischen Bogens oder Funken gebildet wird. Der elektrische Strom hat also in dieser Form die Eigenschaft, die Arbeit zu verrichten, welche nöthig ist, um Verbindungen direct zu bilden, welche unter Wärmeabsorption entstehen; ich lege dieser Auseinandersetzung einige Wichtigkeit bei.

Digitized by Google

XXXIX.

Ueber die Urinylsäure, ein neues Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure.

Von

Dr. N. Sokoloff.

(Bull. de l'Acad. des Sciences de St.-Pétersbourg. T. XIV.)

Ein Gemenge von 100 Grm. Harnsäure und 300 C.C. Wasser wurde auf einem Sandbade bis + 70° C. erhitzt, und nun durch dasselbe ein Strom salpetrigsauren Gases geleitet, welches aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt wurde. Dabei fand zuerst eine stürmische Einwirkung statt, und das Gemisch schäumte sehr stark, weshalb man ein sehr geräumiges Gefäss anwenden muss. Sobald diese stürmische Reaction vorüber war, wurde der Strom des salpetrigsauren Gases verlangsamt, und es erfolgte nun unter reichlicher Entwickelung eines Gas-Gemenges von Stickstoff und Kohlensäure eine allmähliche Auflösung der Harnsäure. Als noch wenig davon ungelöst geblieben war, wurde die warme Flüssigkeit filtrirt und dabei 2 Grm. Harnsäure auf dem Filter erhalten. Das saure Filtrat nahm an der Luft bald eine schöne purpurrothe Farbe an und wurde im Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens eingedampft; aus der noch warmen Flüssigkeit setzte sich ein gelber flockiger Niederschlag ab, welcher auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet 3 Grm. betrug. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und dann mit kaltem Wasser behandelt, worin sich nur ein geringer Theil löste, und ein schweres blassgelbes Pulver ungelöst blieb, dessen Menge 38 Grm. betrug. Die klare wässerige Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, aus welchem beim Erkalten 10 Grm. eines gelben krystallinischen, in verdünntem Alkohol und im Wasser leicht löslichen Körpers erhalten wurden. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung blieb als Rückstand eine syrupartige, dunkelbraune, sauer reagirende Flüssigkeit.

Digitized by Google

Bei anderen Versuchen, besonders wenn die salpetrige Säure bis zur vollständigen Auflösung der Harnsäure eingeleitet worden war, habe ich noch einen Körper in Form eines gelben Pulvers erhalten, welches unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure war und sich aus letzterer als platte Nadeln wieder ausschied. Die wässerige Lösung dieses Körpers giebt mit Aetzbarytlösung einen schönen violetten Niederschlag, der demjenigen sehr ähnlich ist, welchen man mit Alloxantin erhält, sich jedoch dadurch unterscheidet, dass er beim Kochen unverändert bleibt, während letzterer seine Farbe verliert und sich in einen weissen, aus alloxansaurem und dialursaurem Baryum bestehenden Niederschlag umwandelt.

Das Hauptproduct der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure war eine neue Säure, welche ein schwer lösliches, schweres, gelbes, sauer reagirendes Pulver bildet und sich sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure aus letzteren löste. Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf solche Lösungen wird diese neue Säure sogleich in Form eines krystallinischen, pulverförmigen Niederschlags gefällt. Aus heisser, wässeriger Lösung krystallisirt sie in dicken, farblosen, kurzen Prismen, die bald in der Luft weiss werden. Die mehrmals aus alkalischen Lösungen niedergeschlagene Säure zeigte sich als ein zartes, weisses, krystallinisches Pulver. Die zur Analyse verwendete Menge war mehrmals mit Alkohol gewaschen und dann bei 120° C. getrocknet worden. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

0,475 Grm. bei 120° C. getrockneter Säure gaben beim Verbrennen 0,554 Grm. CO_2 und 0,111 Grm. H_2O, entsprechend 31,80 p.C. C und 2,60 p.C. H.

0,394 Grm. bei 120° C. getrockneter Säure gaben 0,468 Grm. CO_2 und 0,085 Grm. H_2O, entsprechend 32,40 p.C. C und 2,40 p.C. H.

0,323 Grm. gaben beim Verbrennen 0,417 Grm. CO_2 und 0,082 Grm. H_2O, entsprechend 32,11 p.C. CO_2 und 2,82 p.C. H.

Digitized by Google

0,350 Grm. bei 120° getrockneter Säure gaben beim Verbrennen 90 C.C. N bei 0° C. und 760 Mm. Brstd., entsprechend 32,26 p.C. N.

0,450 Grm. gaben beim Verbrennen 126 C.C. N bei 0° C. und 760 Mm. Brstd., entsprechend 32,11 p.C. N.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_8H_7N_7O_6$.

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	32,32 p.C.	31,80 p.C.	32,40 p.C.	32,21 p.C.	—	—
H_7	2,35 „	2,60 „	2,40 „	2,82 „	—	—
N_7	33,00 „	—	—	—	32,26 p.C.	32,11 p.C.
O_6	32,33 „	—	—	—	—	—
	100,00 p.C.					

Ich schlage vor, diese Säure *Urinylsäure* zu nennen.

Die Urinylsäure ist dreibasisch und giebt alle drei Reihen von Salzen. Ihre Alkalisalze sind krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, aber vollständig unlöslich selbst in verdünntem Alkohol. Die Salze der alkalischen Erden sind gewöhnlich dreibasisch und bilden weisse, krystallinische Niederschläge, die in Wasser und Essigsäure fast ganz unlöslich sind. Die Salze der schweren Metalle sind ebenfalls fast unlöslich, einige derselben sind gut krystallinisch.

Das Kaliumsalz, $C_8H_5K_2N_7O_6$, erhält man sehr leicht durch Auflösen der Säure in ätzendem oder kohlensaurem Kali. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in grossen, farblosen Prismen. Durch Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung scheidet es sich in Form weisser Schüppchen aus, welche kein Krystallwasser enthalten, es löst sich sehr gut in kaltem Wasser, noch leichter in heissem.

0,266 Grm. des mit einigen Tropfen Schwefelsäure benetzten Salzes gaben beim Verbrennen 0,120 Grm. SK_2O_4, entsprechend 20,2 p.C. K. Die Formel verlangt 20,9 p.C. K.

Das ein- und dreibasische Kaliumsalz habe ich nicht untersucht.

Das Baryumsalz, $(C_8H_4N_7O_6)_2Ba_3$, enthält kein Krystallwasser und wird leicht durch doppelte Zersetzung der Lösung des urinylsauren Kaliums mit Chlorbaryumlösung erhalten.

Digitized by Google

Weisses, krystallinisches Pulver, welches sich leicht, besonders beim Kochen, zu Boden senkt. Es löst sich nicht in heissem Wasser und in Essigsäure. Mit Salzsäure giebt es Chlorbaryum und die Urinylsäure wird ausgeschieden. Bei der Verbrennung lässt dieses Salz eine schwammige, graue Masse zurück.

0,409 Grm. des Salzes, in verdünnter, kochender Salpetersäure gelöst, gaben bei Zusatz von SH_2O_4, 0,289 Grm. $SBaO_4$, entsprechend 41,5 p.C. Ba. Die Formel verlangt 41,1 p.C. Ba.

Das Calciumsalz, $(C_8H_4N_7O_6)_2Ca_3$, und das Strontiumsalz, $(C_8H_4N_7O_6)_2Sr_3$, durch doppelte Zersetzung erhalten, sind weisse, krystallinische, nicht in Wasser und Essigsäure lösliche Pulver.

Die Darstellung der anderen Reihen dieser Salze gelang mir nicht.

Das Silbersalz, $C_8H_5Ag_2N_7O_6$, erhält man leicht durch doppelte Zersetzung als weissen, pulverförmigen Niederschlag, welcher sich sehr leicht durch Erhitzen mit Wasser und selbst am Tageslichte bräunt. Weisses, zuerst durch Fliesspapier und dann schnell im Luftbade getrocknetes Salz bräunt sich nicht am Lichte. Es ist besser, zu seiner Darstellung leicht mit Essigsäure angesäuerte Salzlösungen zu nehmen. Das Silbersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

0,198 Grm. des Salzes gaben beim Verbrennen 0,084 Grm. oder 42,4 p.C. Ag. Die Formel verlangt 42,2 p.C. Ag.

Das dreibasische Silbersalz konnte ich wegen seiner geringen Beständigkeit nicht rein erhalten.

Das Cadmiumsalz, $C_8H_5CdN_7O_6 + 3H_2O$, erhält man durch doppelte Zersetzung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Cadmium als weisses, krystallinisches, sehr leicht aus der Flüssigkeit sich absetzendes Pulver.

0,104 Grm. des Salzes gaben 0,031 Grm. CdO, entsprechend 26,2 p.C. Cd. Die Formel verlangt 27,5 p.C. Cd.

0,790 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen bis 120° C. 0,089 Grm., entsprechend 11,2 p.C. oder $3H_2O$.

Digitized by Google

Das Kupfersalz, $C_8H_5CuN_7O_6 + 4H_2O$, ist das die Urinylsäure am besten charakterisirende Salz. Giesst man zu einer verdünnten, kalten Kupfervitriollösung eine verdünnte, kalte Lösung von urinylsaurem Kalium, so bekommt man eine grüne Lösung, aus welcher, nach Verlauf einiger Zeit, sich dünne, kurze, rothe Nadeln des Kupfersalzes absetzen. Die Farbe dieses Salzes ist ganz dem Kupferoxydul ähnlich. Nach dem Trocknen, bei 120° C., verlieren die Krystalle ihr Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine grünlich schwarze Masse.

0,298 Grm. des Salzes gaben beim Verbrennen 0,066 Grm. CuO, entsprechend 17,7 p.C. Cu. Die Formel verlangt 17,7 p.C. Cu.

0,359 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen bis 120° C. 0,062 Grm., entsprechend 17,2 p.C. oder $4H_2O$.

Erhitzt man die Urinylsäure mit Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. mit der Vorsicht, dass eine weitere Erhitzung der Flüssigkeit nach vollständiger Auflösung verhindert wird, so scheidet sich, nach dem Erkalten, eine neue Säure in Form dünner, kleiner, platter Nadeln aus. Auch Salzsäure verwandelt die Urinylsäure in eine neue, in langen Nadeln krystallisirende Säure, und salpetrige Säure verwandelt sie, wie ich schon oben angeführt habe, in einen dem Alloxantin ähnlichen Körper.

Das krystallinische, leicht in Wasser lösliche Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure war nichts anderes als Oxalsäure. Ihr Silbersalz verpuffte beim Erhitzen. Das Baryumsalz wurde analysirt.

0,381 Grm. des Salzes gaben beim Verbrennen 0,335 Grm. $CBaO_3$, entsprechend 61,1 p.C. Ba. Die Formel C_2BaO_4 verlangt 60,8 p.C. Ba.

Ich stellte mir nun die Frage, wie die Oxalsäure bei dieser Reaction sich bildet? Ist sie ein directes Product der Spaltung, oder erscheint sie als ein Product der Einwirkung der im Verlauf der Reaction entstehenden Salpetersäure? Ist die zweite Annahme richtig, so fragt es sich, ob die Oxalsäure durch Oxydation der Säure, $C_8H_7N_7O_6$, entsteht, oder ob sie

Digitized by Google

ein Oxydationsproduct der Glykolsäure ist, deren Entstehung durch die Reaction von Strecker als möglich sich ergiebt.

Um diese Frage zu lösen, suchte ich die Glykolsäure im syrupartigen Rückstande von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure auf und behandelte diesen mit Kalkmilch, um die vielleicht vorhandene Glykolsäure in das Calciumsalz überzuführen. Das klare, etwas gefärbte Filtrat versetzte ich mit einer salpetersauren Silberlösung und erhielt ein Silbersalz als flockigen, weissen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löste, beim Erhitzen sich leicht zersetzte und bei der Entstehung aus verdünnten Lösungen krystallisirte. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich 1 p.C. Silber mehr, als es die Formel des glykolsauren Silbers verlangt. Die Säure, welche ich durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt, bildete eine syrupartige, saure Flüssigkeit, die wegen ihrer kleinen Quantität nicht näher untersucht werden konnte. Ich denke, dass diese Säure nichts anderes als Glykolsäure ist.

Wir haben es folglich mit zwei Phasen in der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure zu thun. Anfangs entsteht Glykolsäure nach der Gleichung:

$$2C_5H_4N_4O_3 + 3NHO_2 + N_2O_3 = C_8H_7N_7O_6 + C_2H_4O_3 + 3N + 3NO_2,$$

dann giebt NO_2 in Berührung mit Wasser Salpetersäure:

$$2NO_2 + H_2O = NHO_3 + NHO_2,$$

und jetzt beginnt die weitere Spaltung der entstandenen Producte, bei welcher sich Kohlensäure entwickelt und die Oxalsäure entsteht. Das endliche Resultat kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3C_5H_4N_4O_3 + 3N_2O_3 + NHO_3 = C_8H_7N_7O_6 + 2C_2H_2O_4 + 3CO_2 + 12N + H_2O.$$

Was die kleine Quantität des flockigen, gelben Körpers betrifft, die ich bei dieser Reaction erhalten habe, so bin ich jetzt überzeugt, dass er nichts anderes ist als unreine Urinylsäure. Es wäre sehr interessant, die Glykolsäure in reinem Zustande aus Harnsäure zu bekommen; ich bin jetzt mit

Digitized by Google

dieser Aufgabe beschäftigt, so wie auch mit der der Spaltung, welche die Urinylsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure erleidet.

XL.

Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.

Von

L. Barth.

(A. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. II. Abth. 1869.)

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Process unterbricht, und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Aether auszieht, so hinterlässt derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Oel vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Farbenreaction giebt. Auch in diesem Destillate bemerkte man, namentlich in den letzten Partien, häufig Krystallansätze. Dieses Oel hielt ich für Kresol, zumal der Siedepunkt desselben annähernd mit dem des Kresols übereinstimmte. Die Analysen aber zeigten, dass hier ein Gemisch vorliegen musste.

In der That enthält das ursprüngliche Product mehrere Körper: Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure, Kresol (wahrscheinlich in zwei isomeren Modificationen) und etwas Phenol.

Zur Trennung dieser Körper wurde folgender Weg eingeschlagen. Die ganze nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wird zunächst mehrmals mit kohlensaurem Ammon durchgeschüttelt, die ammoniakalische Lösung von dem Ungelösten getrennt und bis zum Verschwinden

Digitized by Google

der alkalischen Reaction gekocht (wobei übrigens stets der Geruch nach Phenol auftritt), dann mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden können.

Schon mit freiem Auge liessen sich darin zwei verschiedene Formen erkennen: lange, dünne Nadeln und kürzere dicke Prismen. Eine mechanische Trennung der beiden Körper schien nicht wohl möglich, und da dieselben nach dem äusseren Ansehen in der Eisenreaction ein Gemisch von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zu sein scheinen, so wurde zunächst versucht, die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

In der That bestanden die bei nochmaligem Umkrystallisiren zuerst anschiessenden Krystalle fast nur aus Paraoxybenzoësäure, während die zweite und dritte Krystallisation wieder ein Gemisch beider Körper lieferte. Der Grund, warum die viel leichter lösliche Paraoxybenzoësäure dennoch zuerst auskrystallisirt, liegt offenbar darin, dass sie ihrer relativen Menge nach weit überwiegend ist.

Die zuerst erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt und auf diese Weise ein Körper in blendend weissen, ziemlich grossen Prismen erhalten, der alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure besass.

Mit Eisenchlorid gab er eine gelblichbräunliche Färbung, wurde von Metallsalzen nicht gefällt, sein Schmelzpunkt lag bei 210°. Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet 11,6 p.C. Wasser, die getrocknete bei der Verbrennung 60,8 p.C. Kohlenstoff und 4,3 p.C. Wasserstoff.

	$C_7H_6O_3$	Gef.
C	60,9	60,8
H	4,3	4,3

	$C_7H_6O_3 + H_2O$	Gef.
H_2O	11,5	11,6

Um nun die Salicylsäure, deren Anwesenheit wegen der prachtvoll violetten Eisenreaction der später anschiessenden

Digitized by Google

Krystalle sehr wahrscheinlich war, nachzuweisen, digerirte ich das ganze Gemisch *) mit einem Ueberschusse von Kalkmilch, wobei, wie Gräbe gefunden hat, sich calciumsalicylsaures Calcium bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, während das unter diesen Umständen entstehende Salz der Paraoxybenzoësäure viel leichter löslich ist.

Die Masse wurde filtrirt, das auf dem Filter Gebliebene mit heissem Wasser nachgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Wasser krystallisirt, zolllange, farblose, dünne Nadeln ansetzte, in ihrem äusseren Habitus vollkommen den Formen entsprechend, wie sie die Salicylsäure unter diesen Bedingungen zeigt.

Die Reaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt derselben, der bei 156° lag, liessen keinen Zweifel über die Identität derselben mit Salicylsäure. Eine Elementaranalyse konnte ich der geringen Menge des vorhandenen Materials wegen nicht anstellen.

Das vom calciumsalicylsauren Calcium, sowie vom überschüssigen Kalk getrennte Filtrat lieferte nach dem Ansäuern und Behandeln mit Aether noch eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure, die nach dem Umkrystallisiren rein weiss erschien und durch Zusatz von Eisenchlorid kaum einen Stich ins Röthliche erhielt.

Die von kohlensaurem Ammon nicht gelöste dunkelgefärbte Masse, welche Kresol enthalten sollte, wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Da die sich ausscheidenden Oeltröpfchen nicht leicht zu vereinigen waren, wurde die Flüssigkeit ebenfalls mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Aether im Wasserbade verjagt, und der Rückstand für sich destillirt.

*) Dieses Gemisch enthält noch eine sehr geringe Menge durch Bleizucker fällbarer Substanz, die man vor dem Behandeln mit Kalkmilch entfernen kann, obwohl ihre Anwesenheit auf den Gang des Processes keinen hindernden Einfluss ausübt. Sie giebt eine bräunlichrothe Eisenreaction, aber die erhaltene Quantität gestattete keine nähere Untersuchung.

Digitized by Google

Es ging nur gelbliches Oel vom Geruche des Phenols über, das beim Rectificiren keinen constanten Siedepunkt zeigte und mit dem seiner nicht grossen Menge wegen keine fractionirte Destillation vorgenommen werden konnte.

Zwei Elementaranalysen gaben Gehalte von C und H, die zwischen denen des Kresols und Phenols lagen.

Da nun das Oel seiner Entstehung nach wahrscheinlich ausser Phenol zwei isomere Körper, C_7H_6O, enthielt, so musste auf seine Reinigung unter diesen Umständen verzichtet werden. — Es gelang nicht die Bedingungen zu finden, unter denen das toluolsulfosaure Kali vornehmlich Kresol oder die zwei Säuren liefert. Durch sehr gelindes Erhitzen wurde das toluolsulfosaure Kali gar nicht zersetzt, und so wie Reaction eintrat, waren auch immer schon die Säuren gebildet. Dagegen konnte selbst durch sehr langes Schmelzen der ölige, nach Phenol riechende Körper nicht entfernt werden. Da nun Paraoxybenzoësäure sowohl als auch Salicylsäure beim Schmelzen mit einem grossen Ueberschusse von Kalihydrat auch nach längerer Zeit sich nicht merklich in Phenol und Kohlensäure zersetzen, so kann das gebildete Phenol möglicher Weise einer geringen Menge von Benzol im verwendeten Toluol*) seinen Ursprung verdanken.

Ich werde zunächst versuchen, die zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die sich ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure gebildet haben mussten, zu trennen und rein darzustellen, da bisher nur das Gemisch beider als einheitlicher Körper bekannt und beschrieben war. Ich werde weiter versuchen, die Zersetzung derselben durch Kalihydrat so zu leiten, dass die Ausbeute an Kresol eine einigermaassen bedeutende wird, um die so entstandenen Körper mit den schon bekannten Kresolen vergleichen zu können.

Es wäre ferner interessant zu erfahren, ob bei Zersetzungen von mit SHO_3, Br etc. substituirten Homologen des Benzols durch Kali unter gewissen Bedingungen neben der Ein-

*) Das Toluol war aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen und vor seiner Verwendung nochmals rectificirt worden.

Digitized by Google

führung von OH auch eine oder mehrere Seitenketten oxydirt werden, und ob in dieser Beziehung irgend welche Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden können *).

XLI.

Ueber den Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen analoge Cyandoppelsalze.

Descamps beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 330) die Darstellung und die Eigenschaften einiger neuer Cyandoppelsalze.

Es ist, durch die Arbeiten von Gmelin, schon länger bekannt, dass das Kobaltcyanür, CoCy, sich in Cyankalium löst, dass die Flüssigkeit Sauerstoff absorbirt und auf diese Weise sich Kobatidcyankalium bildet. Obgleich sich mit Sicherheit voraussehen liess, dass der Bildung des ebengenannten Salzes die von Kobaltocyankalium vorausgeht, so war dieser Körper doch bis jetzt nicht dargestellt; Vf. giebt folgenden Weg zu seiner Bereitung an. Giesst man eine concentrirte Lösung von Cyankalium in ein Gefäss, welches Kobaltcyanürhydrat enthält, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt und keine Temperaturerhöhung stattfindet, so erhält man eine grünliche Flüssigkeit, welche eine einfache Auflösung von Cyankobalt in Cyankalium ist. Ueberlässt man diese Flüssigkeit sich selbst, so wird sie an der Oberfläche von gebildetem Kobaltidcyankalium roth und zugleich schlägt sich ein grünes Pulver nieder, welches aus einer Verbindung von Kobaltocyankobalt und Kobaltocyankalium besteht.

Fügt man jedoch einen geringen Ueberschuss von Cyankalium hinzu, so erhält man bald eine von Kobaltocyankalium

*) Würtz hat bekanntlich früher schon aus Xylol zwei isomere Phenole dargestellt und in neuester Zeit auch Pott aus Cymol auf diese Weise β-Thymol erhalten, in keinem Falle geschieht aber einer dabei sich bildenden Säure Erwähnung. Dagegen haben ebenfalls ganz vor kurzem Fittig und Hoogewerff bei der Oxydation des mesitylensulfosauren Kalis Oxymesitylensäure erhalten, also auch die Oxydation einer Seitenkette beobachtet.

Digitized by Google

roth gefärbte Lösung. Bei der Operation hat man jede Erhöhung der Temperatur zu vermeiden und muss das Gefäss zu dem Zweck mit Eis umgeben, da die Flüssigkeit sich sonst unter Entwickelung von Wasserstoff rasch entfärbt.

Wird die Lösung unter der Luftpumpe rasch verdampft, so erhält man am Rande des Gefässes einige wenige Nadeln des Salzes, während der grösste Theil sich zersetzt. Um grössere Mengen desselben zu erhalten, fällt man die wässrige Lösung mit Alkohol, wäscht den Niederschlag einige Mal mit gewöhnlichem Alkohol aus und löst in sehr wenig Wasser, aus welchem das Salz auskrystallisirt. Das Kobaltocyankalium ist roth, sehr zerfliesslich und unlöslich in Alkohol und Aether; es zersetzt sich an der Luft, hält sich jedoch gut unter Alkohol. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen in Kobaltidcyankalium und Kobaltsesquioxyd; eine Spur Kalilauge befördert diese Reaction. Cyankalium bewirkt sie augenblicklich.

Kobaltocyan-Natrium und -Baryum besitzen dieselbe Farbe. Mit Metalllösungen giebt das Kaliumsalz folgende Reactionen:

Schwefelsaures Zink fällt röthlich;
Schwefelsaures Mangan fällt fleischfarben;
Essigsaures Blei fällt gelb;
Quecksilberoxydsalze fällen orange;
Schwefelsaures Kadmium fällt rosaroth.

Giesst man in eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kobalt eine durch Kali kaustisch gemachte Lösung von Cyankalium, so entsteht der schon oben erwähnte grüne Niederschlag.

$$Co_2KCy_3 = CoCy_3\left\{\begin{matrix}K\\Co\end{matrix}\right.$$

Derselbe Körper bildet sich beim Uebergiessen von Kobaltcyanürhydrat mit einer Lösung von kaustischem Kali. Er ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Cyankalium und gut getrocknet sehr wenig veränderlich. Bekanntlich werden die Ferridcyanverbindungen durch Natriumamalgam in Ferrocyanverbindungen umgewandelt und hat Vf. diesen Weg auch mit Erfolg angewandt, um die dem Ferridcyan

Digitized by Google

entsprechenden Verbindungen von Mangan, Kobalt und Chrom in die dem Ferrocyan entsprechenden umzuwandeln. Die Mangan- und Kobaltverbindungen können leicht erhalten werden.

Wird eine Lösung von Chromidcyankalium mit Natriumamalgam behandelt, so wird die Lösung durch die Entstehung von Chromocyankalium rasch roth, zersetzt sich jedoch sehr leicht. Vf. hat den entstehenden Körper bis jetzt nicht genau studirt und giebt nur folgende Reactionen, die er mit Metalllösungen hervorbringt, an:

mit Zinksalzen fällt er rothbraun;
mit Chromsalzen grün;
mit Kobaltsalzen roth;
mit Mangansalzen grün.

XLII.

Ueber Legirungen von Kupfer und Zinn.

Ueber die Dichte, Schmelzbarkeit und Scheidung verschiedener Legirungen von Kupfer und Zinn theilt Riche (Compt. rend. t. 67, p. 1138) Folgendes mit.

Dichte. Die Bestimmungen der Dichte wurden zuerst mit Barren von 50—60 Grm. Gewicht angestellt, jedoch später, da beträchtliche Abweichungen in der Textur der Legirungen sich zeigten, wurde das Pulver der Substanzen benutzt. Nachfolgende Tabelle zeigt, dass die Zusammenziehung von den an Zinn sehr reichen Legirungen bis zu der Verbindung, $SnCu_2$, mit dem Kupfergehalte ziemlich regelmässig, von da an aber rascher zunimmt, um bei der Legirung $SnCu_3$ ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Vermehrung des Kupfergehalts vermindert sich die Dichtigkeit bis zur Legirung $SnCu_5$ und steigt dann wieder, ohne jedoch auch bei den kupferreichsten Bronzen die Dichtigkeit der Legirung $SnCu_3$ wieder zu erreichen.

Digitized by Google

Dichte der Kupfer-Zinn-Legirungen.

Formel der Legirung	Procentische Zusammensetzung	Dichte der Barren	Dichte des Pulvers	Berechnete Dichte	Differenz
Sn_5Cu	Sn 90,27 Cu 9,73	7,52	7,23 } 7,28 7,32 }	7,43	— 0,15
Sn_4Cu	Sn 88,16 Cu 11,84	7,50	7,04 } 7,31 7,58 }	7,46	— 0,15
Sn_3Cu	Sn 84,79 Cu 15,21	7,53	7,43 } 7,44 7,44 }	7,50	— 0,06
Sn_2Cu	Sn 78,79 Cu 21,21	7,74	7,81 } 7,83 7,84 }	7,58	+ 0,25
$SnCu$	Sn 65,01 Cu 34,99	8,12	7,93 } 7,90 7,87 }	7,79	+ 0,11
Sn_2Cu_3	Sn 55,33 Cu 44,67	8,30	8,00 } 8,06 8,11 }	7,93	+ 0,13
$SnCu_2$	Sn 48,16 Cu 51,84	8,57	8,07 } 8,15 8,23 }	8,04	+ 0,11
$SnCu_3$	Sn 38,21 Cu 61,79	8,96	8,86—8,84—8,99 } 8,91 8,93—8,92—8,90 }	8,21	+ 0,70
$SnCu_4$	Sn 31,72 Cu 68,28	8,80	8,65—8,85 } 8,77 8,80 }	8,32	+ 0,45
$SnCu_5$	Sn 27,09 Cu 72,91	8,87	8,73—8,59 } 8,62 8,51—8,65 }	8,40	+ 0,22
$SnCu_6$	Sn 23,69 Cu 76,31	8,91	8,54 } 8,65 8,77 }	8,46	+ 0,19
$SnCu_7$	Sn 20,98 Cu 79,02	8,90	8,67 } 8,72 8,77 }	8,50	+ 0,22
$SnCu_8$	Sn 18,85 Cu 81,15	8,86	9,06—8,62 } 8,84 8,83 }	8,54	+ 0,30
$SnCu_{10}$	Sn 15,67 Cu 84,33	8,83	8,72—9,04 } 8,87 8,98—8,73 }	8,60	+ 0,27
$SnCu_{15}$ Kanonenmetall	Sn 11,00 Cu 89,00	8,80	8,97—8,74 } 8,84 8,81 }	8,69	+ 0,15

Scheidung. Die Trennung dieser Legirungen in verschiedene Verbindungen im Moment ihres Erstarrens ist weniger beträchtlich, als bei den Kupfer-Silberlegirungen. Um diese Eigenthümlichkeit festzustellen, muss man die Masse

Digitized by Google

im Erstarrungsmoment bewegen, um die schon gebildeten Krystalle von dem noch flüssigen Theile zu trennen. Folgende Resultate wurden mit einem Product, welches in einer Masse von 1000—1200 Grm. Gewicht zuletzt flüssig geblieben war, erhalten:

Formel der Verbindung	Gewicht des berechneten Zinns	Gewicht des gefundenen Zinns
Sn_5Cu	90,27	98,50
Sn_3Cu	84,79	96,99
Sn_2Cu	78,79	94,40
$SnCu$	65,01	82,83
$SnCu_2$	46,49	50,42
$SnCu_3$	37,37	37,29
$SnCu_4$	31,72	31,15
$SnCu_5$	27,09	27,76
$SnCu_6$	23,69	25,17
$SnCu_7$	19,98	24,85
$SnCu_8$	18,85	24,62
$SnCu_{10}$	15,67	24,50
$SnCu_{15}$	11,00	14,35

Schmelzbarkeit. Um die Schmelzbarkeit der Legirungen zu bestimmen, wurde ein thermoelektrisches Pyrometer von Platin und Palladium benutzt.

Aus verschiedenen Versuchen, die Vf. angestellt, folgt, dass der Erstarrungspunkt der Legirungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Antimons und dem Siedepunkt des Kadmiums liegt.

XLIII.

Brocat-Krystallfarben aus Glimmer.

Von

Dr. Carl Otokar Cech in Prag.

In Deutschland wurden schon mehrmals Versuche angestellt, um den Glimmer durch Umwandlung in bronzeartige Farben zu verwerthen. Schwartze in London und Piller in Wien stellen nun dieselben fabrikmässig dar, wodurch der Verwerthung des Glimmers ein neues Feld offen steht. Der Glimmer wird zu diesem Behufe in Pochwerken zerkleinert, gemahlen, mit Salzsäure ausgekocht, durch Auswaschen

Digitized by Google

mit Wasser von der anhängenden Säure gereinigt und mit Sieben der Grösse nach in mehrere Sorten eingetheilt. Die so präparirten Glimmerschuppen haben einen schönen Glasglanz, ein silberartiges Ansehen und führen im Handel den Namen *Brocat-Krystallfarben* oder *Glimmerbronze*. Es kommen 4 Sorten silberweisser und gefärbter Brocate in den Handel, welche je nach der Grösse der Lamellen sortirt werden. Die *Vorzüge* dieser Brocate sind folgende:

1) Enthalten dieselben durchaus keine der Gesundheit schädlichen Bestandtheile.

2) Besitzen dieselben Metall-Lustre wie die Metallbrocate, ja übertreffen solche noch vielfach an Farbenpracht.

3) Ist Braun, Blau, Schwarz, Grün und Rosa ebenfalls in seltenem Glanze vertreten, was bekanntlich bei den Metallbrocaten nicht der Fall ist.

4) Verhalten sich diese Brocate gegen Schwefelausdünstungen vollkommen neutral, Eigenschaften, welche den Metall-Brocaten abgehen.

Die Silberbrocate widerstehen allen bei ihrer Anwendung nur denkbaren Agentien, die übrigen Nüancen sind mit soliden im Lichte haltbaren Farben erzeugt, und verändern deshalb, auch der feuchten Luft exponirt, gegenüber den Metall-Brocaten ihre Farbentöne nicht. Beim Export bedürfen sie daher auch nicht der kostspieligen Blechverpackung. Ferner ist das specifische Gewicht ein ungemein geringes und daher die Ergiebigkeit bei jedweder Anwendung eine äusserst vortheilhafte.

Anwendung. Im Allgemeinen sind diese Brocate nicht nur anwendbar für die meisten Metall-, Holz-, Glas-, Papp-, Gyps-, Galanterie-, Spiel- und Nutzgegenstände, wie womöglich in der Farbentechnik, in der Blumen-, Buntpapier-, Tapeten-, Siegel- und Flaschenlackfabrikation, in der Schreinerei und Malerei (namentlich Theaterdecorationen), sondern überhaupt da, wo seither die bekannten Metallbrocate Verwendung fanden. Bei dem Auftragen der Brocate auf irgend welche Körper ist es zunächst gut, diese mit einem dem zu wählenden Brocat ähnlichen Farbstoffe zu überstreichen, z. B. ist für Silber ein deckender Untergrund von Bleiweiss, für Blau ein solcher

Digitized by Google

von Ultramarin angezeigt. Dieselben eignen sich gleich vortheilhaft für Leimfarben oder Oelanstrich. Im ersten Falle reibt man die Grundfarbe mit Glycerinleim (4 Th. Leim, 1 Th. Glycerin) ab und trägt sie auf. Auf diesen Untergrund bringt man, wenn derselbe erhärtet ist, das Bindemittel für das Brocat, welches am vortheilhaftesten aus ziemlich concentrirtem Glycerinleim oder Glycerinkleister (4 Th. Stärke, 1 Th. Glycerin) besteht, siebt sodann eine genügende Menge Brocat darüber, lässt circa $^1/_4$ Stunde ruhig stehen und nimmt sodann mit einer weichen Bürste den Ueberfluss von Brocat hinweg. Wünscht man die Brocate glatt aufliegend, so wird das Anhaftende einfach mit einer entsprechenden Walze angedrückt. Bei Oelanstrichen verwendet man als Bindemittel am vortheilhaftesten Damar- oder hellen Copallack, nur muss derselbe, bevor man Brocate darauf bringt, so wie bei Bronzen, so weit getrocknet sein, dass er gerade nur noch klebt.

Derart behandelte Gegenstände gewinnen, besonders wenn dieselben zum Schlusse noch mit einem entsprechenden Spiritus-Damar- oder Copallack überzogen werden, ein Lustre wie solches bisher an Pracht und Dauerhaftigkeit noch nicht erzielt worden ist. Ueberzieht man z. B. Gegenstände beliebiger Art mit Asphaltlack und überstreut sie mit Silberbrocat nur spärlich, so erhalten sie ein granitartiges Aussehen. Diese Krystallfarben sind zu empfehlen für Buntdruck aller Gewebe, wobei sie durch ihr Feuer die theuren bisher angewendeten schweren buntgefärbten Lyoner Draht- und Glasstaubfabrikate verdrängen dürften. Für Tapeten- und Buntpapierfabriken: Auch bei dieser Anwendungsart ist ein dünner deckender Grundanstrich mit Glycerinleim (bei farbigen Brocaten mit dem zu Velouté-Tapeten gebräuchlichen Dicköl) nöthig, während als Bindemittel reiner Glycerinleim oder solcher mit Stärkekleister vereinigt zu empfehlen ist. Zu wasserdichten Papieren dient ein fetter Copallack. Als Unter- und Zwischenlagen bei der farbigen Gelatinebereitung angewendet, erzielt man durch diese Brocate prachtvolle Krystallisationen, die sich als Knopfeinlagen und zum Ueberziehen der mannigfachsten Gegenstände eignen.

Zur Siegel- und Flaschenlackfabrikation sind diese Bro-

Digitized by Google

cate besonders geeignet, weil sie die Hitze des schmelzenden Harzes vertragen, ohne an ihrem Lustre Einbusse zu leiden.

Zu Theaterdecorationen, namentlich zu Goldregen, Schnee etc. empfiehlt sich diese Novität, schon wegen des geringen specifischen Gewichts und billigen Preises. Auch können farbige Porcellan- und Glasgegenstände durch nochmaliges Erhitzen bis zur Schmelzung der Glasur mit den Silberbrocaten überzogen werden. Die Blumenfabrikation bedarf wohl nach dem Gesagten keiner besonderen Winke, und dürften die nur theilweise angeführten Verwendungen dargethan haben, dass diese Novität sowohl der Industrie, wie dem Handel, Gegenstand des Interesses sein dürfte.

Die von mir und Herrn Ludwig Schneider ausgeführten Analysen ergaben, dass die Brocate mit folgenden Farben hergestellt sind:

1) *Rosa.* F. Blass in einem Absud der *Cochenille* gefärbt. In heissem Wasser ist der Farbstoff vollständig löslich, der Glimmer entfärbt sich, die Farbstofflösung wird durch Ammoniakzusatz und Salzsäure bläulich gefärbt.

2) *Carmoisin.* 4 F. In heissem Wasser löst sich der Farbstoff grösstentheils, bei Zusatz von Ammoniak wird derselbe zerstört, mit Salzsäure versetzt gelblich gefärbt; ein Theil des Farbstoffs löste sich in Weingeist mit rother Farbe, dieselbe zeigte einen Stich ins Blaue; Ammoniak zerstörte abermals den Farbstoff; es wurde also zur Fabrikation das bläuliche *Fuchsin* verwendet.

3) *Hochroth.* F. Schöne rothbraune Schuppen darstellend; heisses Wasser löste *Fuchsin,* der Rest blieb braun, worauf Weingeist einen rothbraunen Farbstoff löste, derselbe wurde nach Zusatz von Ammoniak röthlichgelb, mit Salzsäure citronengelb gefärbt. Das Pigment war *Havannabraun.*

4) *Violett.* 4 F. Wasser löste sehr wenig des Farbstoffes, mit Essigsäure versetztes Wasser löste alles Pigment. Ammoniak wirkte entfärbend, Salzsäure färbte die Lösung grünlich, dann gelb. — Der Farbstoff war *Hofmann's-Violett.*

5) *Hellblau.* 4 F. Der Farbstoff löste sich weder in reinem noch in angesäuertem Wasser, auch nicht in Weingeist; das einzige Lösungsmittel war Oxalsäure; die übrigen

Digitized by Google

Reactionen liessen mit Sicherheit auf die Anwendung von *Berlinerblau* schliessen.

6) *Dunkelblau.* 4 F. In reinem Wasser löste sich nur wenig Farbstoff, in angesäuertem Wasser etwas mehr mit violettrother Farbe; mit Ammoniak wurde die Lösung vollständig entfärbt, mit Salzsäure blau gefärbt. Die Glimmerschuppen blieben blau und gaben den Rest ihres Farbstoffs an Weingeist ab; diese Lösung färbte Ammoniak violett, dann roth und zuletzt röthlich; mit Salzsäure färbte sie sich grünlich. Der Farbstoff scheint entweder ein wenig gereinigtes *Anilinblau* oder bloss *Girard's-Violett* zu sein.

7) und 8) *Hellgrün.* F. und *Dunkelgrün.* F. Der Farbstoff beider Brocate löste sich nicht in Wasser, wohl in Weingeist und ergab die Reactionen eines Gemisches von *Anilinblau* und *Curcuma*; bereitet man sich nämlich eine weingeistige Lösung des Farbstoffes, verdünnt dieselbe und versetzt mit Ammoniak, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, welcher auf Curcuma schliessen lässt.

9) *Violblau.* 4 F. Der Farbstoff löst sich sehr wenig in Wasser, in Weingeist ist er ganz unlöslich, vollständig löslich in verdünnter Salzsäure mit rothvioletter Farbe. Der Farbstoff ist in fein pulverisirter Form mit den Glimmerschuppen mechanisch gemengt. Mit Oxalsäure gekocht, wurde das angewendete Beizmittel, als unlösliches Oxalat entfernt, worauf die saure Lösung die Reactionen des *Blauholzes* ergab.

10) *Stahlblau.* 4 F. Farbstoff in Wasser unlöslich; zeigt dasselbe Verhalten in Weingeist, Säuren, concentrirten Alkalien und concentrirter Salpetersäure. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass der Glimmer mit sehr geringen Mengen fein pulverisirten *Indigs* gemischt war.

11) *Gold.* 4 F. und *Gold.* F. Der Farbstoff beider Brocate ist in Wasser wenig, in Weingeist etwas mehr löslich, und ergab zufolge seiner Reactionen, dass er aus *Curcuma* besteht.

12) *Silber.* 4 F. Reiner Glimmer *ohne* Zusatz und Farbe.

13) *Dunkelbraun.* F. In Wasser löst sich mehr Farbstoff als in Weingeist; die Solution giebt mit Salzsäure, Eisenvitriol und Bleizucker einen Niederschlag, aus welchem man auf die Anwendung irgend eines *Rindenabsuds* schliessen kann.

Digitized by Google

14) *Schwarz.* 4. F. In Wasser und Weingeist löst sich zuerst mit gelber Farbe das Pigment des *Blauholzes*, dessen man sich zum Nüanciren bedient. Der Glimmer bleibt dunkelblau gefärbt und hält einen Lack zurück, welcher mit Oxalsäure zersetzt, die Reactionen des *Lakmus* ergab. Das Resultat dieser Analyse liess sich nur auf synthetischem Wege erzielen.

Zum Schlusse bemerke ich, dass die Namen und Chiffern der einzelnen Brocate bei verschiedenen Fabriken verschieden sind. Druckproben auf Percal ergaben nicht befriedigende Resultate, da die Glimmerschuppen noch nicht jenen Grad der Feinheit besitzen, um mit Metallbronzefarben rivalisiren zu können.

XLIV.

Ueber Rufigallussäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die von Robiquet schon 1836 entdeckte Säure ist bis jetzt wenig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Sie bildet sich bekanntlich beim Erhitzen von 1 Th. Gallussäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zur Temperatur von 140° C. Die zur Bildung dieser Säure nöthige Temperatur liegt jedoch viel niedriger, als sie Robiquet angiebt, denn schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades lässt sich die Rufigallussäure in angegebener Mischung bereiten. Bringt man in einen Kolben die Substanzen in dem Verhältnisse von 1 : 5, schliesst denselben mit einem gut passenden Kautschukstopfen, durch dessen Mitte eine zu einer feinen Spitze ausgezogene offene Glasröhre geht, welche man mit einem Kautschukventile leicht schliesst, um das Gemisch vor Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft zu schützen und erhitzt nun längere Zeit den Kolben im kochenden Wasserbade, so färbt sich die Mischung kurz nach Beginn des Erhitzens weinroth, dann bald carmoisinroth und bei fortge-

Digitized by Google

setztem Erwärmen verdickt sich die Lösung unter intensiverer Färbung mehr und mehr und scheidet einen krystallinischen braunrothen Satz von Rufigallussäure aus. Man hat bei dieser Bildungstemperatur die Sicherheit, den Erzeugungspunkt weniger leicht zu überschreiten, ohne der ganzen Operation eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen; allerdings geht die Bildung auch hier langsamer von statten als bei Temperaturen über 100° C. Man hat bis jetzt den Vorgang bei der Bildung der Rufigallussäure dadurch erklärt, dass man den Austritt von 2 At. Wasser aus der Gallussäure durch Einwirkung der Schwefelsäure annahm und so die Rufigallussäure in ein Verhältniss zur Gallussäure brachte, wie etwa die Aconitsäure zu Citronensäure u. dgl.; allein einen Umstand, der diese angegebene Beziehung fraglich macht und zur Vermuthung Raum giebt, dass der Rufigallussäure ein anderer formeller Ausdruck, als der bis jetzt angenommene, zu geben ist, hat man bis jetzt bei der Bildung dieser interessanten Verbindung übersehen. Es ist nämlich die bei der Entstehung der Rufigallussäure *bei allen Temperaturen von* 100° *C.* an stets auftretende *schweflige Säure* und *Kohlensäure.* Bei der Annahme des Austrittes von 2 At. Wasser aus der Gallussäure durch die Wasser entziehend wirkende Schwefelsäure findet die gleichzeitig mit auftretende schweflige Säure keine befriedigende Erklärung. Ich glaubte anfänglich, dass die zum Processe angewendete Gallussäure vielleicht nicht den Grad der Reinheit besessen, welcher erforderlich sei, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern und dass vielleicht so die die Gallussäure begleitenden kleinen Verunreinigungen die Schwefelsäure in höherer Temperatur zersetzten und zur Erzeugung von schwefliger Säure Veranlassung gaben; allein dieser Einwurf konnte als beseitigt betrachtet werden, als sich erwies, dass beim Erhitzen der *reinsten* Gallussäure (welche nach der ausgeführten Analyse in 100 Th. 49,500 C und 3,57 H ergab) in der Lösung in Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 1 : 5 bei der Temperatur 100° C. des Wasserbades schweflige Säure auftrat und zwar in um so grösserer Menge, je mehr die Farbe der Mischung mit der Dauer zunahm. Die schweflige Säure konnte man leicht an

Digitized by Google

ler eintretenden Bläuung erkennen, indem man mit einem Glasstab, befeuchtet mit jodsaurem kalihaltigen Stärkekleister, in den Raum des heissen Kolbens einging. — Nach Voraussendung dieser kurzen Bemerkung glaube ich auf die Darstellung der Rufigallussäure, ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften übergehen zu können.

Ein Theil bei 100° C. getrocknete Gallussäure übergiesst man in einem nach angegebener Art zu verschliessenden Kolben mit 5 Th. concentrirter reiner Schwefelsäure und erhitzt so lange im Wasserbade (oder bei Temperatur über 100° C.), bis keine Vermehrung des ausgeschiedenen rothbraunen krystallinischen Satzes von Rufigallussäure mehr zu bemerken ist. Darauf lässt man den Inhalt des Kolbens erkalten und giesst die tiefrothe Lösung, zuletzt den Bodensatz, nach und nach in die zehnfache Menge kalten Wassers. Der sich ausscheidende rothbraune Niederschlag wird erst durch Decantation mit Wasser abgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser abgewaschen, als das Filtrat Schwefelsäure erkennen lässt. Die so gewonnene Säure wurde neben Schwefelsäure getrocknet, darauf mit Aether, ätherhaltigem Weingeist, zuletzt mit reinem 90procentigen Weingeist in mässiger Wärme behandelt und darauf abermals neben Schwefelsäure getrocknet. Sie stellt so ein sattes, rothbraunes, dem amorphen Phosphor ähnliches Pulver dar, welches unter dem Mikroskope aus deutlichen Rhomboëdern besteht. In kaltem wie kochendem Wasser ist die Säure kaum löslich, in kaltem Aether und Weingeist nur in geringer Menge, den Lösungen eine gelbliche Farbe ertheilend. Beim Erhitzen weniger Grade über 100° C. nimmt es eine dunklere Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Nach dem Trocknen bei 118—120° C. erscheint sie als zartes mehr rostfarbenes Pulver. Bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluss sublimirt die Säure unter theilweiser Zersetzung mit gelbrothen Dämpfen, welche sich an den kalten Stellen der Sublimationsröhre zu derben Spiessen von Farbe der Mennige verdichten. Die weingeistige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung ohne Niederschlag, mit essig-

Digitized by Google

saurem Bleioxyd und salpetersaurem Kupferoxyd braunrothe Fällungen. Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung. Uebergiesst man die in Weingeist suspendirte feste Säure mit einer weingeistigen Kalilösung, so verwandelt sich die rothe Säure in ein blauschwarzes unlösliches Kalisalz, welches nach dem Waschen mit Weingeist und Behandeln mit Salzsäure wieder unverändert mit rother Farbe sich abscheidet. Mit concentrirter wässeriger Kalilösung entsteht dasselbe blauschwarze unlösliche Kalisalz und eine bräunliche Lösung; verdünnte Kalilösung giebt eine mehr tiefrothe (kirschrothe), beim Verdünnen braunrothe Flüssigkeit, in welcher durch Einleiten von Kohlensäure ein mehr broncefarbener Niederschlag entsteht, der unter Wasser nach längerer Zeit eine zinnoberrothe Farbe annimmt. Die mehrere Stunden nahe bei 120° C. getrocknete Säure gab bei der Analyse nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen Substanz	0,3934	0,3460	0,2490	0,2810	0,2728
Gef. Kohlensäure	0,7812	0,6940	0,4974	0,562	0,5440
C	0,21306	0,1892	0,13565	0,15327	0,14836
p.C.	54,159	54,682	54,478	54,544	54,384
Gef. Wasser	0,095	0,0870	0,0606	0,0660	0,0664
H	0,01055	0,00966	0,00674	0,00733	0,00738
p.C.	2,682	2,781	2,706	2,609	2,705

Mittel

C 54,449

H 2,697

Ein Theil der festen Säure wurde in Wasser suspendirt und mit verdünnter Kalilösung aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Kohlensäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde erst mit Wasser, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, darauf wieder mit heissem Wasser längere Zeit abgewaschen. Die Säure wurde auf diese Art von mennigrother Farbe aber in mehr schleimigem Zustande erhalten, jedoch unter dem Mikroskope feine Nadeln darstellend. Neben Schwefelsäure trocknete sie zu zusammenhängenden gerne dem Filter anhaftenden breiten Blättern von Seidenglanz und gelbrother Farbe aus, die zerrieben ein fast zinnoberrothes Pulver gaben.

Bei 118—120° C. getrocknet bekommt die Säure einen mehr gelbrothen Ton, der jedoch feuriger ist, als die Farbe

Digitized by Google

der nicht mit Kali behandelten Säure. Die Analysen lieferten nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,247	0,2914	0,3212
Gef. Kohlensäure	0,495	0,5830	0,6430
C	0,1350	0,159	0,1753
p.C.	54,656	54,565	54,576
Gef. Wasser	0,0630	0,0716	0,0758
H	0,007	0,00795	0,00842
p.C.	2,834	2,728	2,621

	Mittel
C	54,596
H	2,728

Ich neige mich der Ansicht zu, dass der reinen Rufigallussäure die Formel $C_{20}H_6O_{12}$ zukommt, welcher nachstehende Zusammensetzung entspricht:

		In 100 Th.	Gef. I.	Gef. II.
C_{20}	120	54,054	54,449	54,596
H_6	6	2,703	2,697	2,728
O_{12}	96	43,243	—	—
	222	100,000		

Die von Robiquet aufgestellte Formel $C_{28}H_8O_{16}$ würde folgender Zusammensetzung entsprechen müssen:

		In 100 Th.
C_{28}	168	55,263
H_8	8	2,632
O_{16}	128	42,105
	304	100,000

Man erhält bei der Bereitung der Rufigallussäure nahe $^2/_3$ der angewandten Gallussäure als Rothgallussäure wieder, nach älterer Angabe zwischen 60—70 p.C. Giebt man der Rothgallussäure die Formel $C_{20}H_6O_{12}$, so entspricht die Ausbeute nahe 65 p.C., was mit dem Experimente befriedigend übereinstimmt. Nach der Formel von Robiquet musste man nahe 84 p.C. Rufigallussäure aus Gallussäure erhalten können. Die Formel $C_{20}H_6O_{12}$ liesse den Vorgang bei der Entstehung der Rufigallussäure als einen Oxydationsprocess erkennen auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure, bei welchem die Gallussäure unter Abgabe von Wasser und Austritt von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und vielleicht selbst

Digitized by Google

Kohlenoxyd in Rufigallussäure umgewandelt würde, also eine Art der Zersetzung wie solche durch mehrere Fälle bei organischen Körpern nachgewiesen ist. Wagner hat ferner gefunden, dass mit Chlorzink die Gallussäure keine Rufigallussäure liefert, was insofern erklärlich, als der Process auf einer Wasserentziehung allein nicht beruht und somit ist die Ansicht, dass die Gallussäure mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bildet, die beim Zusammenbringen mit Wasser in Schwefelsäure und Rothgallussäure zerfällt (Gerhardt), in so weit nicht zulässig, als sich Rothgallussäure nach längerem Erhitzen in der Mischung selbst ausscheidet, wenn man auch die Gewichtsmenge der Schwefelsäure erhöht. Die Rufigallussäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, da jedoch das Lösungsvermögen der Schwefelsäure ein begrenztes ist, so scheidet sich Rufigallussäure beim Erkalten der heissen Mischung oder selbst in der Hitze aus, wenn die Säure beim herrschenden Temperaturgrade gesättigt ist, während die Bildung der Rufigallussäure in der Mischung weiter schreitet.

XLV.

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1869, p. 332.)

In einer früheren Arbeit*) wurde bereits der Umbildung gedacht, welche die Senföle bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden die Monamine zurückgebildet. Für diese Umwandlung sind 2 Mol. Wasser erforderlich, es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen verläuft und dass

*) Dies. Journ. **105**, 257.

Digitized by Google

zunächst nur 1 Mol. Wasser fixirt wird. Bei dem Aethylsenföl würde im Sinne dieser Auffassung der Spaltung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin, die Bildung einer ephemeren Säure,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(C\overset{II}{S})\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}(C\overset{II}{S})(C_2H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O,$$

vorausgehen.

Lässt man statt des Wassers Alkohol auf das Senföl einwirken, so erhält man in der That den Aether dieser Säure ohne alle Schwierigkeit. Die Reaction erfolgt schon bei 100°, geht aber mit grösserer Schnelligkeit bei 110—120° von statten.

Einwirkung des Aethylalkohols auf das Aethylsenföl.

Digerirt man eine Mischung von Aethylsenföl mit absolutem Alkohol bei 110°, so ist schon nach einigen Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich gegangen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas, der Geruch des Senföls ist verschwunden und auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit fällt ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel zu Boden, welches nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zu werden braucht, um im Zustande der Reinheit erhalten zu werden. Der Siedepunkt liegt zwischen 204 und 208°. Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung

$$C_5H_{11}NSO=\left.\begin{matrix}(C\overset{II}{S})(C_2H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

gefunden.

Dieser Aether, den man als *halbgeschwefeltes Aethylurethan* auffassen könnte, entsteht also einfach durch Vereinigung von 1 Mol. Senföl mit 1 Mol. Alkohol,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(C\overset{II}{S})\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}(C\overset{II}{S})(C_2H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

und seine Entstehung ist der von Würtz beobachteten Bildung des Aethylurethan aus Cyansäureäther und Alkohol vollkommen analog.

Unter dem Einflusse des Wassers, zumal in der Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt das halb geschwefelte

Digitized by Google

Aethylurethan, wie dies nicht anders zu erwarten stand, in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\|}{C}S)(C_2H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O + CO_2 +$$

$$H_2S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird statt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid erhalten.

Die eben beschriebene Verbindung kann auch durch die Einwirkung alkoholischer Natronlösung auf das Aethylsenföl erhalten werden. Die Identität der so gebildeten Verbindung mit der durch die Einwirkung des Alkohols erhaltenen, wurde sowohl durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften als auch durch die Analyse festgestellt. Durch die Einwirkung des Natriumhydrats entsteht aber stets auch das entsprechende Natriumsalz, endlich wird ein Antheil Senföl unter Bildung von Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Aethylamin vollkommen zersetzt.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylcyanat.

Bei der vollkommenen Analogie des Mercaptans mit dem Alkohol einerseits und andererseits des Aethylcyanats mit dem Senföle, liess es sich nicht bezweifeln, dass beide Körper sich zu einem, mit dem eben beschriebenen halbgeschwefelten Aethylurethan isomeren Körper vereinigen würden. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung bestätigt. Mercaptan und Cyansäureäther mischen sich unter Wärmeentwickelung. Durch mehrstündige Digestion beider Körper bei 120° verschwindet alsbald der charakteristische Geruch des ersteren wie des letzteren; der entstandene Körper gleicht, was den Geruch anlangt, dem halbgeschwefelten Aethylurethan, von dem er sich offenbar nur in der relativen Stellung des Sauerstoff- und Schwefelatoms unterscheidet. Man kann dieser verschiedenen Stellung der beiden Elemente in der Formel der Verbindung einen Ausdruck geben:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (\overset{\|}{C}O)\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}(\overset{\|}{C}O)(C_2H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Digitized by Google

Auch was Volumgewicht und Siedepunkt anlangt, steht diese Flüssigkeit dem halbgeschwefelten Aethylurethan sehr nahe; sie ist schwerer wie Wasser und siedet zwischen denselben Temperaturen, 204—208°. Bei der Einwirkung des Wassers, zumal in Gegenwart von Säuren und Alkalien, tritt aber alsdann die verschiedene Construction zu Tage, insofern der Körper, seinem Ursprunge gemäss, in Aethylmercaptan, Kohlensäure und Aethylamin sich spaltet,

$$(\overset{\text{II}}{\text{C}}\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}\left.\begin{matrix}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{S} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S} + \text{CO}_2 + \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{N}.$$

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylsenföl.

Um die Reihe dieser Verbindungen zu vervollständigen, blieb es noch übrig, auch das Verhalten des Aethylsenföls zu dem Aethylmercaptan zu untersuchen. In dieser Reaction stand die Bildung des *geschwefelten Aethylurethans* zu erwarten. Wirklich vereinigen sich auch beide Flüssigkeiten schon nach mehrstündiger Digestion bei 120° zu einem Körper, welcher ein höheres Volumgewicht als Wasser besitzt und in welchem der charakteristische Geruch sowohl des Mercaptans als auch des Aethylsenföls vollkommen verschwunden ist. Es lässt sich nicht bezweifeln, dass hier das geschwefelte Aethylurethan vorliegt:

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ (\overset{\text{II}}{\text{C}}\text{S})\end{matrix}\right\}\text{N} + \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S} = (\overset{\text{II}}{\text{C}}\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN}\left.\begin{matrix}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{S}.$$

Es war indessen nicht möglich, die Substanz in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, da sie sich bei der Destillation alsbald wieder in ihre Bestandtheile, Aethylmercaptan und Aethylsenföl spaltet.

Einwirkung des Alkohols auf das Allylsenföl.

Die angeführten Untersuchungen dürften geeignet sein, die Natur einer Verbindung festzustellen, deren Zusammensetzung bisher zweifelhaft geblieben war.

In seiner grossen Arbeit über das Senföl *par excellence*, welche diesem Körper zuerst die noch heute von ihm eingenommene Stelle anweist, hat Will*) unter vielen anderen

*) Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. 52, 30.

Digitized by Google

Abkömmlingen auch ein Oel beschrieben, welches aus dem Senföl durch die Einwirkung alkoholischen Kalis entsteht. Will berechnet für diesen Körper aus den von ihm angestellten Analysen, die indessen für den Stickstoff zu keinen übereinstimmenden Zahlen führten, die Formel

$$C_{14}H_{25}N_3S_2O_2.$$

Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, das gedachte Oel sei die Verbindung des Aethylsenföls mit Aethylalkohol, also das *halbgeschwefelte Allylurethan,*

$$C_6H_{11}NSO = \begin{matrix}(\overset{\parallel}{C}S)(C_3H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\Big\}O,$$

welches dem durch die Einwirkung des Alkohols auf das Aethylsenföl entstehenden Körper entspricht.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente, welche dieser Formel entsprechen (Kohlenstoff 49,65 und Wasserstoff 7,58) stimmen in Wahrheit mit den von Will gefundenen (Kohlenstoff 49,92—50,35 und Wasserstoff 7,70—7,88) fast ebenso gut als die theoretischen Werthe der von ihm berechneten Formel (Kohlenstoff 50,70 und Wasserstoff 7,53), während die Stickstoffprocente der umgebildeten Formel (9,65) mit einer der verschiedenen von Will gefundenen Zahlen (9,73) nahezu zusammenfallen.

Digerirt man in der That eine Lösung von Senföl in Alkohol einige Stunden lang bei einer die Siedhitze des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur, so fällt alsdann Wasser aus der Lösung ein lauchartig riechendes Oel, welches etwas schwerer ist als Wasser und gerade wie der von Will beschriebene Körper bei 210—215° siedet. Die Reaction bei dem Allylsenföl verläuft also genau so, wie bei der äthylirten Verbindung.

Einwirkung des Alkohols auf das Phenylsenföl.

Ueber das Verhalten beider Körper zu einander konnte kein Zweifel obwalten. Beim Versuche ergab es sich, dass beide bei einer Temperatur von 110—115° mit Leichtigkeit auf einander einwirken. Versetzt man die aus der Digestionsröhre ausgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so erstarrt sie zu einer prachtvollen Krystallmasse, welche man nur mit Wasser

Digitized by Google

zu waschen und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 65°. Die Analyse zeigte, dass die Krystalle das *halbgeschwefelte Phenylurethan* darstellen,

$$C_9H_{11}NSO = \begin{matrix}(\overset{\parallel}{C}S)(C_6H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\Big\}O.$$

Bei der Destillation zerlegt sich dieser Aether theilweise in seine Bestandtheile; setzt man bei der Destillation Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der Alkohol fixirt und es destillirt Phenylsenföl, dem aber stets eine nicht unerhebliche Menge Phenylcyanat beigemengt ist.

Das halbgeschwefelte Phenylurethan kann auch, obwohl weniger vortheilhaft, direct aus dem Diphenylsulfocarbamid erhalten werden, welches bekanntlich der Ausgangspunkt für die Darstellung des Phenylsenföls ist. Die Lösung des Phenylsulfocarbamids in Alkohol muss aber einen Tag lang bei 140—150° erhalten werden und selbst dann noch ist die Umwandlung niemals ganz vollständig. Der Urethan bildet sich begreiflich unter Ausscheidung von Anilin.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Phenylsenföl.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass sich die beiden Körper durch längere Digestion mit einander vereinigen. Es entsteht das *geschwefelte Phenylurethan,*

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ (\overset{\parallel}{C}S)\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\Big\}S = \begin{matrix}(\overset{\parallel}{C}S)(C_6H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\Big\}S.$$

Das Product ist ein schöner krystallinischer Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56°.

Die beschriebene Untersuchung, bei deren Ausführung ich wieder die werthvolle Hülfe des Herrn Dr. Bulk in Anspruch nehmen durfte, hatte für mich ein besonderes Interesse, insofern sie einige schon vor vielen Jahren angestellte Versuche, die aber wegen Mangel an Material unvollendet geblieben waren, zu einem befriedigenden Abschlusse bringt.

Bei Gelegenheit meiner Arbeit über das Phenylcyanat

*) Dies. Journ. 77, 186.

Digitized by Google

hatte ich gefunden, dass sich dieser Körper mit den Alkoholen lebhaft vereinigt, und dass sich auf diese Weise schön krystallisirte Verbindungen bilden, die ich wegen der Schwierigkeit, sie in grösserer Menge zu erhalten, nur unvollkommen untersuchen konnte. Ich hatte sie gleichwohl auf Grund einiger Annäherungsanalysen als das Phenylurethan der Methyl- und Aethylreihe

$$C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}(C\overset{II}{O})(C_6H_5)HN\\ CH_3\end{matrix}\right\}O \quad \text{und}$$

$$C_9H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}(C\overset{II}{O})(C_6H_5)HN\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

angesprochen.

Irgend welche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen, welche noch hätten geblieben sein können, sind durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche gelöst.

XLVI.

Ueber den Perubalsam.

Von

J. Kachler *).

(Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1869. **59**, 523.)

Die nicht ganz übereinstimmenden Resultate der über den Perubalsam vorliegenden Untersuchungen sind zuletzt von Kraut **) zusammengestellt und mit grosser Wahrscheinlichkeit dahin gedeutet worden, dass der Balsam neben seinen harzigen Bestandtheilen vornehmlich zimmtsauren Benzylalkohol enthalte. Diese Zusammensetzung habe das Oel, Cinnamëin oder zimmtsaures Peruvin genannt, welches Fremy, Plantamour und E. Kopp mehr oder weniger rein daraus dargestellt haben, aus welchen zuletzt Scharling das Peruvin abschied und als Benzylalkohol erkannte. Als Zersetzungsproducte dieser Körper finde man noch etwas

*) Vgl. vorläufige Mittheilung, dies. Journ. **106**, 254.

) Ann. d. Chem. **107, 208.

Digitized by Google

Toluol und Benzoësäure. Scharling hatte auch Styracin nachgewiesen.

Das Cinnamëin ist schon wegen des natürlichen Vorkommens des Benzylalkohols, den man sonst noch nirgends gefunden hat, ein interessanter Körper, und es schien der Mühe werth, zu versuchen, ob die Gewinnung desselben auch vor der aus Bittermandelöl Vortheile bietet.

Eine Veranlassung die ich hatte, grössere Mengen Benzylalkohol für eine andere Untersuchung darzustellen, führte zur Anstellung der hier zu beschreibenden Versuche. Sie haben die Frage günstig beantwortet, und lassen über die Zusammensetzung des Balsams selbst, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr.

Der Balsam (gewöhnliche braune Sorte) war ganz verlässlichen Bezugsquellen entnommen, und befand sich noch in der Original-Verpackung. Zwei von verschiedenen Handlungen erhaltene Proben verhielten sich gleich.

Das einfachste und beste Verfahren ihn zu verarbeiten ist folgendes:

In einer geräumigen Flasche wird er mit dem doppelten Volumen Kalilauge von 1,2 spec. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und die erhaltene emulsionsartige Lösung in demselben Gefäss mit Aether solange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt.

Mittelst eines Scheidetrichters getrennt, wird der ganze ätherische Auszug, der nur schwach gelblich gefärbt ist, abdestillirt, und der Rückstand auf einer Schale im Wasserbade so lange erwärmt, als zur Verjagung des letzten Aetheranteils nöthig ist. So erhält man eine ansehnliche Menge eines gelblich gefärbten Oels, von sehr angenehmen narcissenartigem Geruch, welches durch Destillation zu reinigen versucht wurde.

Die Thermometerbeobachtungen und andere Erscheinungen zeigten bald, dass dies ohne Zersetzung eines Theils desselben nicht möglich ist. Das Sieden begann wenig über 100° und das Thermometer stieg ununterbrochen bis der Siedepunkt der Flüssigkeit, bevor noch die Hälfte abdestillirt war, so hoch wurde, dass es entfernt werden musste.

Digitized by Google

Als die Temperatur bis 290° gestiegen war, destillirten Partien, aus denen sich Krystallblättchen abschieden, ein Beweis, dass eine entschiedene Zersetzung eingetreten war. Die Fraction von 290—295° erstarrte geradezu breiig. Es musste also von einer Reinigung dieses rohen Oels durch Destillation abgesehen und seine Zusammensetzung durch seine Spaltungsproducte zu bestätigen gesucht werden.

Rohes, nicht destillirtes Oel sowohl wie rectificirtes erstarrt bald zu einer seifenartigen Masse, wenn man es in einem weithalsigen verschliessbaren Gefäss mit concentrirter alkoholischer Kalilösung (1 Vol. Oel : 2 Vol. Kalilösung) mischt. Die anfangs trübe Mischung klärt sich beim Umschütteln und bald darauf erstarrt die Masse.

Das Kalisalz von nicht destillirtem Oel nach 24 Stunden abgepresst und in siedendem Alkohol gelöst, schiesst aus der filtrirten Lösung in kleinen undeutlichen krümlichen Krystallen an. Von der Lauge getrennt und an der Luft getrocknet erschien es matt und kreideweiss.

Es löste sich in Wasser vollkommen klar auf und gab mit Salzsäure zersetzt, einen krystallinischen Brei, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wurde. Die Säure fiel aus der heissen Lösung in glänzenden kleinen benzoësäureartigen Blättchen heraus. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in einem Becherglase oder Kolben entstehen grössere wohl ausgebildete Tafeln des monoklinoëdrischen Systems. Sie schmelzen bei 132° C.

Das Kalisalz gab ferner mit Silbersalpeter zersetzt einen voluminösen weissen Niederschlag des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen Silbersalzes.

Die Analysen dieser Producte bewiesen ihre Identität mit der Zimmtsäure und ihren Salzen.

Säure			*Kalisalz*			*Silbersalz*		
	$C_9H_8O_2$	Gef.		$C_9H_7KO_2$	Gef.		$C_9H_7AgO_2$	Gef.
C	72,9	72,7	K	21,1	21,1	C	42,0	41,7
H	5,4	5,5				H	2,7	2,7
						Ag	42,0	42,4

Löst man die mit alkoholischer Kalilösung aus dem nicht destillirten Oel entstandene Seife in warmem Wasser, statt

Digitized by Google

wie vorhin, sie zu pressen, so scheidet sich ein Oel aus, welches mit der Bürette getrennt werden kann. Es ist inzwischen keine reine Substanz und enthält immer noch viel unzersetzte frühere Verbindung, denn es wird bei neuem Zusammenschütteln mit alkoholischer Kalilösung wieder, wenn auch nicht fest, doch breiig, butterartig.

Den Benzylalkohol erhält man aus dem nicht destillirten Oel rein, wenn man dasselbe mit etwa dem 4fachen Volum wässeriger Kalilauge von 1,3 spec. Gew. so lange erhitzt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben. Diese ist meistens noch stark gefärbt und erstarrt beim Ausgiessen in eine Schale zu einem weichen Brei perlmutterartig glänzender Krystalle des Kalisalzes. Es wurde zwischen Leinwand in einer Presse abgepresst, und die abgelaufene Flüssigkeit gab nun verdünnt, und so lange in einem Destillirapparat gekocht, als das Destillat noch milchig trübe überging, den Alkohol, welcher zum Theil mit der Bürette von der Flüssigkeit getrennt, zum andern aus der letzteren mit Aether ausgeschüttelt werden konnte.

Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einer Schale erwärmt bis er ätherfrei war. Dann wurde alles vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Schon ursprünglich nur sehr schwach gefärbt, destillirte jetzt der Benzylalkohol fast bis zum letzten Tropfen zwischen 202 und 205° völlig wasserklar über (der Siedepunkt des reinen Alkohols ist 204°) und ergab die von der Formel C_7H_8O verlangte Zusammensetzung.

	Ber.	Gef.
C	77,8	78,0
H	7,4	7,4

Untersucht man aber die Säure aus dem beim Erhitzen des rohen Oels mit wässeriger Aetzlauge gleichzeitig gebildeten Kalisalz, so findet man nicht mehr den Schmelzpunkt, die Zusammensetzung und die äusseren Eigenschaften der reinen Zimmtsäure, trotz eines täuschend reinen Aussehens der Substanz. Nur sind die Blättchen der Säure oft kleiner ausgebildet, weniger glänzend und verworrener krystallisirt.

Da ich im Anfang mich des so eben beschriebenen Ver-

Digitized by Google

fahrens bediente, das zimmtsaure Benzyloxyd zu zersetzen, so war ich nicht gleich über die Natur dieser Säure im Klaren, die sich fast genau so wie die der Zimmtsäure isomere Atropasäure verhielt.

Die Verschiedenheit derselben von der reinen Zimmtsäure ist aber nur bedingt durch eine, je nach der Dauer des Kochens des Oels mit der Lauge wechselnde kleine Menge von Benzoësäure, die sich aus dem Benzylalkohol bildet, und zu deren vollständiger Abtrennung es kein Mittel giebt.

Der Nachweis der Benzoësäure liess sich dadurch liefern, dass zunächst eine grössere Partie der gemischten Säure in Alkohol gelöst, und die Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Hierbei schiesst im Anfange nur Zimmtsäure in sehr schön ausgebildeten Krystallen an, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Die davon abgegossene alkoholische Mutterlauge wurde mit Salzsäure ätherificirt, der Aether mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt.

Die Fraction, deren Siedepunkt dem des Benzoëäthers am nächsten kam (zwischen 200 und 215° C.), wurde mit Kalilauge zersetzt, aus der alkalischen Lösung die Säure abgeschieden und diese nun anhaltend mit viel Wasser destillirt.

Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, eingedampft und wieder mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren völlig die Eigenschaften der Benzoësäure, deren Schmelzpunkt und Zusammensetzung. Sie gab C 69,0, H 4,9; berechnet C 68,9, H 4,9. Nach diesem Verfahren haben Beilstein und Reichenbach*) die Salylsäure als Benzoësäure erkannt und es ist seitdem öfters beobachtet worden, wie solche kleine Verunreinigungen über die Natur ähnlicher Verbindungen täuschen können. Besonders trügerisch sind in solchen Fällen die Schmelzpunkte, und die nachstehende Tabelle der (uncorrigirten) Schmelzpunkte von Gemischen aus Zimmtsäure und Benzoësäure, die ich bestimmt habe, mag das noch näher aufweisen:

*) Dies. Journ. 96, 443.

Digitized by Google

Zimmtsäure	Benzoësäure	Schmelzpunkt
100 p.C.	0 p.C.	133,3° C.
99 „	1 „	131,8° „
90 „	10 „	126,6° „
80 „	20 „	118,0° „
70 „	30 „	108,2° „
60 „	40 „	98,7° „
50 „	50 „	84,3° „
40 „	60 „	87,1° „
30 „	70 „	101,4° „
20 „	80 „	106,4° „
10 „	90 „	111,5° „
1 „	99 „	118,2° „
0 „	100 „	123,3° „

Die benzoëreichsten Partien der Zimmtsäure sind begreiflicherweise diejenigen, welche aus der von der ersten Krystallisation des Kalisalzes abgepressten Mutterlauge gewonnen werden, nachdem von dieser der Benzylalkohol abdestillirt wurde. Sie sind zugleich die gefärbtesten, lassen sich jedoch mit Thierkohle leicht reinigen. Ihrem Schmelzpunkt nach enthalten sie etwa 40 p.C. Benzoësäure.

Da die hier auftretende Benzoësäure offenbar erst durch eine theilweise Oxydation des Benzylalkohols entstanden ist, und nicht etwa als benzoësaurer Benzyläther schon in dem der Zersetzung unterworfenen Oel enthalten war (denn zersetzt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte, so erhält man reine Zimmtsäure), so könnte es vortheilhafter erscheinen, den Benzylalkohol nicht durch Destillation mit den Wasserdämpfen überzutreiben, sondern sofort nach der Zersetzung des zusammengesetzten Aethers durch die Lauge mit Aether auszuschütteln.

So erhält man allerdings reine Zimmtsäure, allein das Ausschütteln dieser alkalischen Flüssigkeit ist darum misslich, weil der Aether sich so in die Flüssigkeit vertheilt, dass er erst nach sehr langem Stehen sich trennt. Ueberdies nimmt er Färbendes mit und liefert weiterhin bei der Rectification nicht so völlig farblosen Benzylalkohol wie nach dem andern Verfahren.

Es ist oben gesagt, dass sich das rohe Oel, welches so in Benzylalkohol und Zimmtsäure zerlegt wurde, für sich

Digitized by Google

beim Destilliren zersetzt. Als das Product dieser Destillation mit Kalilauge gekocht wurde, verschwand es zunächst viel träger. Nachdem das Kalisalz auskrystallisirt war, wurde abgepresst und die Mutterlauge destillirt, um wie vorhin den Benzylalkohol abzuscheiden. Hierbei erschienen nach einiger Zeit Oeltröpfchen, die schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrten. Das ganze Destillat bestand aus einem in Wasser untersinkenden Oel (Benzylalkohol) und milchiger Flüssigkeit mit solchen halberstarrten butterartigen Krystallmassen. Es wurde von den Krystallen so viel erhalten, dass sie näher untersucht werden konnten. Sie sind nicht, wie man hätte vermuthen können, Benzoësäure, sondern Stilben. Sie liessen sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren, und es genügt zu sagen, dass alle ihre Eigenschaften auf Stilben passten, und bei der Analyse die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{14}H_{12}$ gefunden wurde. Schmelzpunkt 120,7, Fittig fand 119,5°.

	Gef.	$C_{14}H_{12}$
C	93,5	93,3
H	6,9	6,7

Das aus dem Kalisalz abgeschiedene Säuregemisch war sehr reich an Benzoësäure und auch an Zimmtsäure.

Auch als das durch Destillation theilweise zersetzte Oel mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte verseift wurde, wurde ein sehr benzoësäurereiches Gemisch, einmal geradezu nur Benzoësäure erhalten. In diesem Falle scheint die Benzoësäure aus der Zersetzung der Zimmtsäure hervorgegangen zu sein.

Das Harz des Perubalsams. Die alkalische Lösung des Perubalsams, aus der man mit Aether den zimmtsauren Benzyläther ausgelöst hat, lässt, nachdem die Aetherreste verjagt sind, auf Zusatz von Salzsäure ein weiches braunes Harz fallen, etwas durchsetzt mit Krystallen gleichzeitig sich ausscheidender, roher, wenig benzoësäurehaltiger Zimmtsäure, die mit der sauren Flüssigkeit abgegossen und für sich gereinigt werden kann.

Das Harz von schwachem Vanilleçruch wurde mit Wasser ausgekocht, und erschien dann in der Kälte fest,

Digitized by Google

spröde und glanzlos. Seine concentrirte alkoholische Lösung mischte sich mit concentrirter alkoholischer Kalilösung ohne Ausscheidung eines Kalisalzes.

Mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine Probe in Wasser gelöst und abgesättigt nicht viel Ausscheidung mehr gab, dann die ganze Masse so behandelt, filtrirt, und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wurde nach dem Abdestilliren des letzteren ein krystallisirbarer Rückstand erhalten, aus dem sich mit Schwefelkohlenstoff etwas Benzoësäure ausziehen liess.

Was der Schwefelkohlenstoff ungelöst gelassen hatte, betrug an zwei Drittel des Ganzen und erwies sich nach dem Reinigen mit Thierkohle allen Eigenschaften und der Analyse nach als Protocatechusäure.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab C 54,2, H 4,1, berechnet ist 54,5, H 3,9.

Die Ausbeute an Benzylalkohol aus dem Perubalsam ist so beträchtlich, dass bei der leichten Ausführbarkeit des Verfahrens ihn abzuscheiden, und der Reinheit in der man ihn sofort erhält, der Balsam als ein sehr gutes Material für seine Gewinnung empfohlen werden kann.

Im Mittel mehrerer Versuche gaben 100 Th. Balsam 20 Th. Benzylalkohol, 46 Th. rohe Zimmtsäure und 32 Th. Harz.

Nachschrift.

Marc Delafontaine theilt in einer, während des Druckes dieser Mittheilung erschienenen Arbeit über denselben Gegenstand mit (Zeitschr. f. Chem. 1869, 156), das aus dem Balsam durch Kali abscheidbare rohe Oel enthalte ausser Zimmtsäure-Benzyläther auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin), und es zerlege sich beim Verseifen mit Kali in zimmtsaures Kali und ein Gemisch von Benzylalkohol und Zimmtalkohol, welche beide Alkohole er durch Destillation trennt.

Demnach müssen die Balsamsorten des Handels von wechselnder Zusammensetzung sein, denn ich meinestheils habe die mitgetheilten Operationen mehrmals ausgeführt und stets nur Benzylalkohol erhalten, der sich gerade durch seine

Digitized by Google

Reinheit und Constanz des Siedepunktes auszeichnete, so dass das, was ich als „rohes Oel" bezeichnete (nach dem Mischen des Balsams mit Kali durch Ausziehen mit Aether erhalten), nur ein Gemenge von Zimmtsäure-Benzyläther und Benzylalkohol gewesen sein kann.

Reiner Zimmtsäure-Benzyläther ist nach der kürzlich erschienenen Untersuchung von E. Grimaux (Chem. Zeitschrift 1869, 157) eine krystallisirende, bei 39° schmelzende Substanz.

Befremdlich ist nur, dass Delafontaine angiebt, der von ihm aus dem Balsam erhaltene Zimmtalkohol sei ein farbloses Oel vom Siedepunkt 222°, während man weiss, dass der Zimmtalkohol (Styron) krystallisirt und bei 250° siedet.

XLVII.

Ueber Aethyleneisenchlorür.

Von

J. Kachler *).

(Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1869. **59**, 520.)

Wenn man eine ätherische Lösung von Eisenschlorid in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt, so findet man die Flüssigkeit, die ihre Farbe in ein lichtes Graugrün verwandelt hat, mehr oder weniger reichlich durchsetzt mit etwas graulichweiss gefärbten dünnen Nadeln, während ein anderer Theil der gebildeten Substanz die Wände mit einer Incrustation bedeckt.

Diese Substanz ist nicht, wie man glauben möchte, nur Eisenchlorür.

Mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, liefert sie im Sauerstoffstrom erhitzt oder geradezu mit Kupferoxyd verbrannt, Kohlensäure und Wasser, neben Salzsäure und einem Rückstande von Eisenoxyd. Sie ist also eine organische Verbindung.

Erhitzt man sie in einer evacuirten Röhre, so erhält man

*) Vgl. vorläufige Mittheilung, dies. Journ. **106**, 254.

Digitized by Google

neben etwas sich condensirendem Wasser ein Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wurde.

Dasselbe wurde nach dem Trocknen von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt, aber es war mit grün gesäumter Flamme brennbar.

Leichter und gut krystallisirt erhält man diese Verbindung, wenn man der ätherischen Eisenchloridlösung etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst zusetzt und dieses Gemisch erhitzt.

Hierzu genügt die Hitze des Wasserbades, in dem man so beschickte Röhren 6—8 Stunden lang erhält.

Die lichtgrünlich gewordene Flüssigkeit enthält dann oft eine ziemliche Menge farbloser Prismen oder flache lange Blättchen.

Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas.

Die angewandte Lösung von Eisenchlorid enthielt 5 Grm. auf 50 Grm. gewöhnlichen Aether. Für 10 C.C. derselben war 1 Grm. Phosphor in 3 C.C. Schwefelkohlenstoff gelöst zugegeben worden.

Die Krystalle wurden in ein Becherglas gespült, die Flüssigkeit abgegossen und die ersteren zuerst mit warmem Schwefelkohlenstoff, zuletzt mit wasserfreiem Aether vollständig abgewaschen.

Zwischen Papier abgedrückt und an der Luft schnell getrocknet, erschienen sie glanzlos, fast ungefärbt, spröde und leicht löslich im Wasser. Sie sind nicht allzu hygroskopisch; erst nach längerem Liegen an der Luft werden sie backend, feucht, und färben sich unter Oxydation gelb.

Die frisch bereitete wässerige Lösung zeigt die Eisenoxydulreactionen und oxydirt sich mit derselben Leichtigkeit wie Eisenchlorür. Die Krystalle enthalten Wasser, welches im Wasserbade entweicht, dabei färben sie sich gelb bis bräunlich.

In 100 Th. wurden gefunden:

C	11,1	
H	4,1	
Fe	29,0	28,63
Cl	35,05	
H_2O	17,6	

Digitized by Google

Diesen Zahlen entspricht am nächsten die Formel:

$$C_2H_4 . Fe_2Cl_2 + 2H_2O,$$

welche verlangt:

C_2	24	12,5
H_8	8	4,2
Fe_2	56	29,3
Cl_2	71	37,3
O_2	32	16,7

Der Krystallwassergehalt ist berechnet 18,8 p.C., gefunden 17,6. Demnach reiht sich die Verbindung dem von Zeise entdeckten Aethylenplatinchlorür an ($PtCl_2 . C_2H_4$), welches in letzterer Zeit wieder Gegenstand der Untersuchungen von Griess und Martius*) und Birnbaum**) war.

Ihrer Bildung scheint die Reaction zu Grunde zu liegen:

$$2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + 2Fe_2Cl_3 = 2(C_2H_4 . Fe_2Cl_2) + 2\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O + Cl_2.$$

Ist der Aether ganz wasserfrei, so erhält man die Krystalle nicht; statt ihrer entstehen graue missfarbige Ausscheidungen. Es wurde auch vergeblich versucht, sie statt mit Aether, mit Alkohol darzustellen.

Die beschriebene Reaction könnte von einiger Bedeutung werden, wenn sich durch sie das Chlorid des Aluminiums in derselben Weise zu einer Chlorürverbindung reduciren liesse.

Ein Aluminiumchlorür ist noch nicht bekannt, seine Existenz aber steht gewiss nicht ausser Frage.

Ich beabsichtige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

XLVIII.

Notizen.

1) Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure.

Georg Malin (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 60) gelang es, durch Erhitzen von Sulfanissäure mit schmelzendem Kali, Protocatechusäure zu erzeugen.

---

*) Dies. Journ. **86**, 427.

) Dies. Journ. **104, 381.

Digitized by Google

Sulfanissäure wurde nach der Methode von Zervas*) dargestellt und mit überschüssigem Kalihydrat so lange erhitzt, bis das starke Schäumen vorüber war. Aether entzog der angesäuerten Lösung der Schmelze eine Substanz, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten zurückblieb und nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Formen und Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Namentlich wurde die Veränderung der Formen der Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge und die schön grüne auf vorsichtigen Sodazusatz zuerst blau dann roth werdende Farbenreaction mit Eisenchlorid beobachtet. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 198°.

Die Analyse ergab C 54,7, H 4,0, statt der berechneten C 54,5, H 3,9. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 10,5 p.C. Wasser, berechnet 10,5.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 Grm. reiner Säure aus 1 Loth Sulfanissäure.

Das Erhitzen mit Kali muss, wenn man die eben erwähnte Menge Protocatechusäure erhalten will, öfters geübt werden, um die Dauer desselben sowie die Temperatur richtig ermessen zu können. Erhitzt man zu lange, so bildet sich leicht Brenzcatechin (Hydrochinon) neben unkrystallisirbaren schmierigen Producten. Erhitzt man aber zu kurze Zeit, so findet man häufig einen Theil der Sulfanissäure noch unzersetzt. Etwas Brenzcatechin bildet sich übrigens stets, auch bei vorsichtigem Erhitzen und aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weissen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von SHO_3 durch OH und der Austritt von CH_3 ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoësäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

*) Dies. Journ. **73**, 75.

Digitized by Google

2) Eine neue Methode zur Bildung von Weinsäuredoppelsalzen besteht nach Fleury (Compt. rend. t. 67, p. 957) darin, dass man in eine saure oder alkalische Flüssigkeit, Weinsäure, ein Salz des Sesquioxyds, welches man mit ihr zu verbinden sucht, und ein Salz eines Protoxyds zusammenbringt. Löst man z. B. in einer mit kaustischem Natron übersättigten Weinsäurelösung salpetersaures Wismuth durch Umschütteln auf, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach einer starken Verdünnung mit Wasser entweder sogleich oder nach einiger Zeit durch Kalk, Magnesia, Barytsalze u. s. w. gefällt wird. Um Eisen-, Chrom- und Aluminiumsalze zu bereiten, ist es besser eine mit Essigsäure versetzte Weinsäure-Lösung anzuwenden. Die so erhaltenen Niederschläge sind gewöhnlich flockig und nach der Natur der Basen weiss oder gefärbt; oft sind sie sofort krystallinisch; bisweilen bilden sich in der sauren oder alkalischen Mutterlauge Krystalle, die jedoch selten gross werden. Einmal erhielt Vf. im Verlauf von 14 Tagen Krystalle von 7—8 Mm. Länge. Die Verbindungen sind in Wasser wenig löslich, sie lösen sich in Säuren, vorzüglich in Mineralsäuren und kaustischen Alkalien. Einige dieser Salze werden am Licht nicht verändert, andere ändern unter dem Einfluss desselben ihre Farbe.

Aepfelsäure und Citronensäure geben unter den angegebenen Verbindungen ähnliche Doppelsalze.

Die einzelnen Salze will Vf. später analysiren und beschreiben und giebt noch an, dass er folgende Salze erhalten habe: weinsaure Salze von Wismuth mit Kalk, Baryt, Magnesia, Mangan, Zink und Kupfer; von Chromoxyd mit Kalk und Baryt; von Eisenoxyd mit Kalk; ferner ein apfelsaures Salz von Eisenoxyd mit Kalk.

---

3) Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor berichtet Blondlot (Compt. rend. t. 67, p. 1250) Folgendes.

Bekanntlich greifen alle alkalischen Lösungen den Phosphor unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von phosphoriger Säure an, und zwar so, dass bei einem

Ueberschuss von Alkali der Phosphor gänzlich verschwindet. Anders verhalten sich die Körper in zugeschmolzenen Gefässen; die Zersetzung des Wassers hört allmählich auf und der zurückbleibende Phosphor verändert nach und nach sein Ansehen. Ist das angewandte Alkali Kali oder Natron, so bedeckt er sich mit einer gelben Schicht, auf die Vf. zurückzukommen verspricht; ist es Ammoniak, so wird er allmählich intensiv schwarz, und gebraucht diese Umwandlung, welche unter dem Einfluss des Lichts beschleunigt wird, zu ihrer Vollständigkeit mehrere Monate. Der Phosphor ist dann so hart und spröde geworden, dass er sich unter Wasser in einem Mörser leicht pulvern lässt. Wenn die Berührung mit Ammoniak nicht lange genug gedauert hat, so enthält er noch unzersetzten Phosphor, von welchem man ihn durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und verdünnte Kalilösung befreit. Er lässt sich dann ohne Gefahr an der Luft oder im Trockenschrank trocknen. Durch Seide gesiebt, bildet er ein schwarzes Pulver, welches unter Wasser unverändert bleibt, an der Luft jedoch unter Abgabe von Spuren von Ammoniak langsam gelb wird. In diesem Zustand besitzt er die meisten Eigenschaften des amorphen Phosphors, von welchem er sich jedoch nicht nur durch seine Farbe, sondern auch durch den an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, und vorzüglich durch die Eigenschaft, mit Ammoniak wieder schwarz zu werden, unterscheidet. Erhitzt man das gelbe Pulver in einer Röhre auf ungefähr 200° C., so wird es roth und entwickelt Phosphorwasserstoff. Erhitzt man es in einem trocknen Kohlensäurestrom auf dieselbe Temperatur, so entwickelt es ebenfalls Phosphorwasserstoff, wird dabei jedoch nur orangegelb gefärbt. Vf. nimmt an, dass dieses gelbe Pulver einen festen Phosphorwasserstoff enthält, ausserdem aber eine gewisse Menge eines amorphen Phosphorhydrats einschliesst.

Digitized by Google

XLIX.

Ein Beitrag zur chemischen Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben.

Von

W. Stein.

Eine Farbe, welche man auf Garnen und Geweben erkennen will, ist entweder aufgefärbt oder gedruckt, und sie ist einfach oder gemischt. Der erste Unterschied ist zwar nur ein technischer; dennoch muss ich bemerken, dass der vorliegende Beitrag sich zunächst nur mit aufgefärbten Farben beschäftigt, da ich gefunden habe, dass z. B. für Krappfarben die Druckproben sich etwas verschieden von den gewöhnlichen aufgefärbten verhielten, je nachdem Alizarin oder Purpurin aufgedruckt war. Mineralfarben, wie sie beim Zeugdruck Verwendung finden, bleiben deshalb vorerst ausser Betracht. Auch werde ich mich zuerst nur mit den einfachen Farben beschäftigen. Ein geübter Praktiker erkennt zwar schon aus dem Tone oder der Nüance einer solchen in vielen Fällen, mit welchem Farbstoffe sie dargestellt worden ist. Für diesen bedarf es daher zur Erkennung nur selten einer chemischen Anleitung. Der Praktiker ist aber eben nicht von vorn herein auch schon so geübt, dass das Gesagte von ihm zutrifft, und eine Methode, nach welcher er im Stande ist, die Natur einer Farbe chemisch zu bestimmen, dient ihm sonach als Mittel, sich den Grad von Uebung zu verschaffen, welcher ihn später befähigt, vielleicht in den meisten Fällen ohne chemische Versuche auszukommen. Das Bestreben, dem Praktiker seine Arbeit zu erleichtern, hat denn auch schon viele Angaben zur chemischen Erkennung der Farben veranlasst, wie die bekannten von Bolley, Persoz, Schützenberger u. A. Ich bin jedoch überzeugt, dass Jeder, welcher sich mit dieser verhältnissmässig einfachen Aufgabe befasst, zu der Ueberzeugung gelangt, dass sie keineswegs zu den leichten gehört, und deswegen betrachte ich die folgenden Mittheilungen nur als einen Beitrag zur weiteren Begründung der qualitativen Farbenanalyse. Ich bin nämlich bei meinen

Digitized by Google

Versuchen von der Ansicht ausgegangen, dass es nothwendig sei, ein möglichst methodisches Verfahren zu ermitteln, und nach Analogie der qualitativen Mineralanalyse mit Hilfe des chemischen Verhaltens zunächst Gruppen zu bilden, welche dann weiter zerlegt werden, bis man zum einzelnen Stoffe gelangt. Die Classeneintheilung macht sich bei den Farben von selbst, denn sie ist durch die physikalischen Eigenschaften gegeben; für die Gruppenbildung habe ich allgemeine Reagentien aufgesucht und die einzelnen Glieder einer Gruppe nach allen Richtungen studirt, um das für jedes am meisten charakteristische Verhalten zu entdecken. Dabei habe ich mich vor allen Dingen auf die bereits wissenschaftlich festgestellten Thatsachen gestützt, bin aber selbstverständlich vielfach genöthigt gewesen, neue Merkmale aufzusuchen. Dabei habe ich beobachtet, dass die Beschaffenheit des Beizmittels, die Art des Schönens oder Avivirens, selbst die Färbedauer auf das chemische Verhalten der Farbstoffe von Einfluss ist, so dass irgend eine Reaction, welche bei einer gegebenen Probe zu ihrer Erkennung brauchbar erscheint, bei einer anderen Probe nicht Stich hält. Ich will hierfür einige Beispiele anführen, um mich deutlich zu machen. Thibetproben, welche mit einer gewissen Mischung von Alaun, Weinstein und Zinnsalz gebeizt und dann in Quercitron ausgefärbt worden waren, wurden durch Kochen mit Essigsäurehydrat nicht entfärbt. *Eine* Probe dagegen, welche mit derselben Mischung, aber unter Anwendung der vierfachen Menge Weinstein gebeizt worden war, entfärbte sich bei gleicher Behandlung vollständig. Kochen mit einer Lösung von Phosphorsäure entfärbte andererseits alle Proben mit Ausnahme einer einzigen, welche durch *längere Zeit* fortgesetztes Kochen der Färbeflotte ausgefärbt worden war. Die essigsaure Abkochung dieser Probe zeigte auch eine grünliche Fluorescenz, welche bei den übrigen fehlte. Mit Wau, unter Anwendung von Alaunbeize, gefärbter Thibet wurde durch Kochen mit Essigsäurehydrat vollständig entfärbt, *eine* Probe dagegen, welche zwar ebenso gefärbt, aber mit Zinnchlorür avivirt worden war, wurde dadurch nicht merklich verändert. *Im Allgemeinen habe ich gefunden, dass alle mit Zinn gebeizten Farben*

Digitized by Google

an der Faser fester haften, als die mit Thonerde gebeizten, und dass die ohne Beize erzeugten Farben ihren Farbstoff mehr oder weniger vollständig an das bezügliche Lösungsmittel abgeben. Ich habe ferner gefunden, dass in manchen Fällen ein Theil des Farbstoffs weniger innig von der Faser festgehalten wird als ein anderer. Auch fiel es mir in manchen Fällen auf, dass das chemische Verhalten der Farbstoffe auf der Faser verschieden von dem war, was diese Stoffe im isolirten Zustande zeigen. Vielleicht erleiden manche während des Färbens oder auf der Faser eine Veränderung durch den Sauerstoff der Luft, oder sie unterliegen auch einer Spaltung, welche für das isolirte Material noch nicht bekannt ist.

Reactionen, welche, wie an den angeführten Beispielen gezeigt wurde, zweifelhafte Resultate liefern können, habe ich so viel als möglich unbenutzt gelassen. Ebensowenig bin ich auf die Ermittelung der Beize eingegangen, weil dieselbe zur Feststellung des Farbstoffs leicht entbehrt werden kann und in keinem Falle von entscheidendem Werthe ist. Dagegen habe ich, um eine grössere Sicherheit bei der Untersuchung zu erlangen und den einfachsten Gang zu finden, für erforderlich gehalten, die Wirkung eines jeden Reagens auf alle Glieder einer Farbenclasse kennen zu lernen, und werde das beobachtete Verhalten unter der Rubrik „allgemeines Verhalten“ im Folgenden angeben. Endlich habe ich gradweise Unterschiede in den chemischen Reactionen nur ausnahmsweise benutzt und mich in der Regel an qualitative Verschiedenheiten gehalten.

Um der Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, so weit möglich entsprechen zu können, musste ich die zu untersuchenden Farben selbst darstellen. Ich liess deshalb Streifen von weissem Thibet nach Vorschriften in Vitalis' Lehrbuch der Färberei färben und nahm erst später gekaufte Proben, um das vorläufig festgestellte Verfahren daran zu prüfen.

Die Versuche sind von mir, wo nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, in einem Probirröhrchen mit Abschnitten von einigen Millimetern im Quadrate, sowie 1 bis 2 C.C. der verschiedenen Flüssigkeiten angestellt worden. Tuche oder stark appretirte Stoffe kochte ich entweder vor dem Versuche

Digitized by Google

mit Wasser aus oder liess wenigstens das Reagens hinreichend lange wirken, oder verdrängte auch die Luft mit Uebergiessen von Weingeist, welcher nach dem schnell erfolgten Durchdringen wieder abgegossen wurde. Die von mir angeführten Veränderungen des Stoffes beziehen sich alle auf die Betrachtung desselben unter Wasser, womit er nach der Behandlung mit einem Reagens einige Male abgewaschen wird. Ist die Probe desselben auffallend lichter oder überhaupt eine andere und zugleich lichter geworden, so nenne ich ihn „entfärbt"; erscheint aber die Farbe weiss, so nenne ich ihn „gebleicht".

Für heute gebe ich die Untersuchung der *blauen Farben,* denen ich die rothen, gelben und grünen folgen lassen werde.

Einfache Blaufarben.

Blau wird gefärbt:

1) mit Indigo, und zwar auf zweierlei Art, nämlich mit reducirtem Indig, *„Küpenblau"*, und mit Indigschwefelsäure oder deren Salzen, *„Sächsischblau"*;

2) mit Cyaneisen, allgemein *Kaliblau* genannt, und zwar entweder durch Zersetzung der Cyaneisenwasserstoffe mittels Kochens in Gegenwart einer stärkeren Säure (ohne Beize), oder durch Beizen mit Eisensalzen und Behandlung in einer angesäuerten Lösung von Cyaneisenkalium (mit Beize);

3) mit Blauholz unter Anwendung entweder von Thonerdebeize allein, oder mit einer Beize von Thonerde-, Kupfer- und Eisensalz; es führt den Namen *Holzblau;*

4) mit Anilinblau, und zwar entweder mit der wasserlöslichen oder mit der wasserunlöslichen Art.

Gemischte blaue Farben.

5) Endlich kommen öfters zwei der einfachen Blaufarben zugleich vor. Auf die Mischungen wird man aufmerksam und man erkennt ihre Bestandtheile durch die „bestätigenden Versuche", welche später angegeben werden.

Allgemeines Verhalten der blauen Farben gegen die hierfür wichtigsten Reagentien.

Küpenblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit ganz *verdünnter Natronlauge* („verdünntes Natron"); *Schwefelammonium; Lösung von doppeltchromsaurem Kali* an und für sich

Digitized by Google

(„Chromlösung“) oder mit *Schwefelsäure angesäuert* („saure Chromlösung“); kalt gesättigter Lösung von *schwefelsaurer Thonerde* („Thonerdelösung“); *Weingeist von* 80 *p.C. mit etwas Salzsäure* („salzsaurer Alkohol“); durch Auftropfen von *rectificirter Schwefelsäure* („Schwefelsäure“) und *Natronlauge von* 8 *p.C.* („concentrirtes Natron“); endlich durch Kochen mit *Kupferchloridlösung.*

Es wird in geringer Menge gelöst beim Kochen (1 bis 2 Minuten) *mit Essigsäurehydrat* („Essigsäure“). Die Flüssigkeit färbt sich nämlich hierbei etwas blau, während der Stoff ganz unverändert erscheint.

Sächsischblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit der *Chromlösung* (doch deutet eine Veränderung in der Farbe der Flüssigkeit auf eine Reduction der Chromsäure hin), beim Kochen mit *Essigsäure,* beim Auftropfen von *Schwefelsäure.* Im letzteren Falle aber wird ein grosser Theil in Wasser löslich, so dass durch das Auswaschen der Fleck blasser als die ursprüngliche Farbe wird.

Verändert wird es durch *Schwefelammonium,* welches schon bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt und den Stoff mit gelber Farbe erscheinen lässt. Bei Zusatz von viel Wasser wird die Schwefelammoniumflüssigkeit grün oder blau, je nach der Menge derselben. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich auch der Stoff selbst wieder blau, wenn man die Auswaschflüssigkeit nicht rasch entfernt. Verändert wird es ferner durch verdünntes Natron beim Erwärmen und durch Auftropfen von concentrirtem Natron. Der Stoff wird citronengelb bis braungelb. Durch saure Chromlösung und Kupferchlorid wird es beim Kochen entfärbt.

Abgezogen wird es durch Kochen mit *salzsaurem Alkohol,* in geringerem Grade durch Kochen mit *Thonerde.*

Cyaneisenblau verhält sich gegen Reagentien verschieden, je nachdem es ohne oder mit Beize gefärbt ist. *Ohne Beize gefärbtes* wird durch Schwefelammonium ganz gebleicht, durch verdünnte Natronlösung und saure Chromlösung nahezu. Doch erhält man durch Zusatz von Eisensalz und Salzsäure zur Natronflüssigkeit eine Grünfärbung, welche später in einen blauen Niederschlag übergeht. Ein Tropfen Schwefel-

Google

säure bringt keinen Fleck hervor; ein solcher ist auch nach dem Auswaschen nicht erkennbar. Im Uebrigen verhält es sich nicht verschieden von dem *mit Beize gefärbten.* Dieses wird *entfärbt* oder in der Farbe verändert durch Erwärmen mit Schwefelammonium; wird rostfarbig durch verdünnte wie durch concentrirte Natronlauge; *grün, zuletzt gelb* durch einen Tropfen Schwefelsäure. Wasser stellt die ursprüngliche Farbe wieder her, aber der Fleck erscheint blasser. Auf Zusatz von etwas Eisenchlorid zum Wasser verschwindet jedoch der Unterschied. Die alkalische Flüssigkeit verhält sich, wie bei dem nicht gebeizten so eben erwähnt wurde. Der gewaschene Stoff wird in einer schwach sauren Lösung von Cyaneisenkalium wieder blau.

Unverändert lassen es salzsaurer Alkohol, Chromlösung beider Art, Essigsäure und Thonerdelösung.

Holzblau wird durch Schwefelammonium *stark verändert,* indem der mit Eisen- und Kupfersalz gebeizte Stoff zuerst röthlich, später schmutzig braun (von den gebildeten Schwefelmetallen der Beize) sich färbt. Bei reiner Alaunbeize ist die Farbe des Stoffes zuletzt röthlich. *Verdünntes Natron* färbt Stoff und Flüssigkeit roth, ebenso *salzsaurer Alkohol;* ein Tropfen concentrirtes Natron macht einen rothen Fleck.

Saure Chromlösung entfärbt; *Chromlösung* färbt beim Kochen braun bis schwarz, je nach der ursprünglichen Nüance des Stoffes. *Ein Tropfen Schwefelsäure* bringt einen unbestimmt blaurothen Fleck hervor. *Essigsäure* lässt den Stoff scheinbar unverändert oder macht ihn vielleicht etwas blauer und färbt sich gelb von gelöstem Hämatoxylin. Beim Kochen mit schwefelsaurer Thonerde färbt sich die Flüssigkeit stark blauroth.

Anilinblau (beide Arten zeigten in ihrem Verhalten keine wesentlichen Unterschiede). *Kochender Weingeist, salzsaurer Alkohol* und *Essigsäure* färben sich stark damit. Unverändert lassen es *Chromlösungen beider Art; Thonerdelösung* färbt sich nicht damit. *Schwefelsäure* bringt einen braunrothen oder gelbrothen Fleck hervor. Wasser stellt die blaue Farbe wieder her, färbt sich aber blau und macht den Fleck blasser. *Concentrirtes Natron* macht einen braunrothen Fleck, welcher

Digitized by Google

von Wasser allein nicht, wohl aber auf Zusatz von etwas Säure wieder blau wird, wie vorher, während die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. *Verdünntes Natron* färbt beim Erwärmen den Stoff zuerst braunroth, entfärbt ihn endlich nahezu und nimmt eine gelbe Farbe an. Darauf folgendes Auswaschen mit Wasser lässt den Stoff entfärbt, und Zusatz von Wasser verändert die Flüssigkeit nicht; Zusatz von Säure dagegen bringt bei beiden die blaue Farbe wieder hervor; *Chromlösung* und *saure Chromlösung* entfärben es nicht; doch erschien das wasserunlösliche nach längerem Stehen durch die saure Lösung etwas verändert.

Gang der Untersuchung.

I. *Man erwärmt mit Weingeist von* 80 *p.C. und einigen Tropfen Salzsäure.*

A) *Der Stoff wird roth, ebenso die Flüssigkeit: Holzblau.*

B) *Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit färbt sich blau:* 1) *Anilinblau,* 2) *Sächsischblau.*

C) *Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit ungefärbt:* 1) *Küpenblau,* 2) *Cyaneisenblau.*

II. *Weitere Behandlung der Stoffe unter B und C.*

B) *Man bringt einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff. Die Farbe verändert sich nicht: Sächsischblau; die Farbe wird braungelb bis braunroth: Anilinblau.*

C) *Man erwärmt mit Sodalösung. Die Farbe bleibt unverändert: Küpenblau; sie wird beinahe entfärbt, gelb oder braun: Cyaneisenblau.*

Bestätigende Versuche.

Zu I. A) *Man kocht mit Chromlösung:* der Stoff wird braun bis schwarz. Durch *Kochen mit Thonerdelösung* entsteht eine blutrothe Flüssigkeit.

Zu I. B) *Man kocht mit Weingeist:* die Flüssigkeit färbt sich blau. *Man kocht mit Essigsäure:* die Flüssigkeit färbt sich blau. *Man kocht mit Kupferchlorid:* der Stoff wird nicht entfärbt. *Man kocht endlich mit Thonerdelösung:* die Flüssigkeit bleibt ungefärbt, wenn die Farbe *Anilinblau* ist. Wäre die Flüssigkeit im letzteren Falle blau geworden, so hätte man es mit einer durch Indigcarmin und Anilinblau darge-

Digitized by Google

stellten Farbe *(„gemischtes Blau")* zu thun, wie sie in neuerer Zeit nicht selten vorkommen.

Zu I. C) *Man erwärmt mit Schwefelammonium:* der Stoff bleibt unverändert. *Man betropft mit Schwefelsäure:* der Stoff bleibt ebenfalls unverändert. *Man kocht mit Thonerde:* die Flüssigkeit bleibt farblos, wenn die Farbe *Küpenblau* ist. Färbt sich im letzteren Falle die Flüssigkeit, so ist Sächsischblau aufgesetzt. *Man kocht mit salzsaurem Alkohol:* die Flüssigkeit bleibt ungefärbt bei *reinem Küpenblau* — sie ist blau gefärbt bei Anwesenheit von *Sächsischblau* oder *Anilinblau* — sie ist roth gefärbt bei Anwesenheit von *Holzblau.* Die Anwesenheit von Anilinblau wird durch Kochen mit Weingeist (1—2 Minuten), wenn dieser sich blau färbt, bestätigt. War man durch II. C) auf Cyaneisenblau hingewiesen worden, *so ist die dort durch Erwärmen mit Sodalösung erhaltene Flüssigkeit mit Eisenchlorid zu versetzen und mit Salzsäure anzusäuern;* wird sie dadurch grün oder blau unter späterer Abscheidung eines blauen Niederschlags beim Stehen, so ist *Cyaneisenblau* vorhanden. Ist dabei der ausgewaschene Fleck farblos geworden, so ist die Farbe *ohne Beize* erzeugt. Rostfarbe des Fleckes und Uebergang in kräftiges Blau beim Zusammenbringen mit einer angesäuerten Cyaneisenkaliumlösung deutet auf *Blau mit Eisenbeize.*

L.

Mineralogische Notizen.

Von

Dr. K. Haushofer.

1) Meteoreisen von der Collina di Brianza.

In vielen Sammlungen befinden sich Stücke einer beiläufig 300 Pfd. schweren Eisenmasse, welche auf der Collina di Brianza im Mailändischen gefunden und später als problematisch aus den Verzeichnissen der ächten Meteoriten gestrichen wurde. Es ist mir nicht gelungen, eine frühere vollständige Analyse und damit einen Grund zu diesem Zweifel

Digitized by Google

zu finden. Die Münchner Sammlung des Staates besitzt zwei Stücke dieses Eisens nebst Theilen der oxydirten Rinde. In einer dieselben begleitenden Beschreibung von der Hand Chladni's ist die Bemerkung enthalten, dass Stromeyer einen Kohlenstoffgehalt darin entdeckt habe. Darauf gründet sich vielleicht der Zweifel an der Herkunft dieser Eisenmasse. Es war mir vergönnt, die Analyse derselben vorzunehmen, wodurch sich herausstellte, dass sie mit grosser Wahrscheinlichkeit als ächtes Meteoreisen anzusehen ist.

Eine Partie von 2,480 Grm. wurde in Salpetersäure gelöst; nach der Abscheidung des Eisenoxyds durch essigsaures Natron wurde Schwefelnickel durch Schwefelammonium gefällt, in Salpetersäure gelöst, durch Kalilauge gefällt und im Wasserstoffstrom reducirt. Der Schwefelammoniumniederschlag enthielt weder Zink, noch Mangan und Kupfer, dagegen eine geringe Menge Kobalt, welche mit salpetrigsaurem Kali bestimmt wurde.

Der Eisengehalt wurde durch Titrirung mit Chamäleon bestimmt. Eine Partie in Form von Feilspähnen wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und das Gas in Kalkwasser geleitet. Es entstand eine äusserst geringe Trübung.

Besondere Prüfungen auf Schwefel und Chrom führten zu negativen Resultaten.

Die Zusammensezung ergab sich wie folgt:

Eisen	91,1 p.C.
Nickel	7,7 „
Phosphor . . .	0,3 „
Kobalt	0,2 „
Kohlenstoff . . .	Spuren

Das spec. Gew. dieses Eisens beträgt 7,596. Die inneren Partien sind etwas weniger dicht und bedeutend weicher. Auch ist die Zusammensetzung wie gewöhnlich nicht in allen Theilen gleich; Nickel und Phosphor erscheinen local angehäuft. In den eisenreichsten Partien steigt der Eisengehalt bis 95,2 p.C. Durch Anätzen geschliffener Flächen sind die Widmannstädt'schen Figuren sehr deutlich zu erhalten.

Digitized by Google

2) Meteorit von Cranbourne, Australien.

An der Stelle, wo dieser Meteorit niedergefallen war, fand der bekannte Australreisende H. Neumeier Stücke eines braunen ockerigen Minerals, welches derselbe für Partien der abgesprungenen Oxydationskruste hielt. Die Analyse, welche ich an denselben vornahm, bestätigt jene Ansicht.

2 Grm. in Salpetersäure gelöst gaben:

Unlösliche Silicate .	4,1 p.C.
Kieselsäure . . .	2,3 „
Thonerde	1,5 „
Kalkerde	1,8 „
Phosphorsäure . .	1,4 „
Eisenoxyd . . .	71,1 „
Nickeloxydul . .	3,1 „
Wasser	13,7 „
	99,0 p.C.

Im äusseren Ansehen gleicht das untersuchte Vorkommen manchem braunen Thoneisenstein oder Sumpferz; der Nickelgehalt stellt jedoch seine meteorische Abstammung ziemlich sicher und ist qualitativ leicht nachzuweisen, indem fast alles Nickel beim Fällen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak in Lösung bleibt, derselben eine blass saphirblaue Farbe ertheilt und im Schwefelammoniumniederschlag sich concentriren lässt.

Es ist zu bemerken, dass die Trennung des Nickel vom Eisen durch essigsaures Natron nicht vollständig ist, sondern ein grosser Theil des Nickels mitgefällt wird. Löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt wieder durch überschüssiges Ammon, so zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit, besonders wenn man sie concentrirt und wieder mit überschüssigem Ammon versetzt, eine bläuliche Färbung und giebt mit Schwefelammonium beträchtliche Niederschläge von Schwefelnickel.

Die Schwefelnickelniederschläge sind oft so fein, dass sie durch das Filter gehen. Durch Kochen in der Flüssigkeit werden sie flockig und lassen sich leicht filtriren.

Es ist wahrscheinlich, dass die Oxydation des Eisens erst nach dem Falle ihren Verlauf nahm und in der Bildung

Digitized by Google

eines limonitähnlichen Gemenges endete. Dergleichen Reste meteorischen Ursprungs mögen ziemlich häufig über der Erdoberfläche zerstreut sein und würden sich durch ihren grösseren oder geringeren Nickelgehalt kennzeichnen. Wahrscheinlich dürften sich auch in älteren Sedimentgebirgen vereinzelte Partien von Braun- oder Rotheisenstein mit diesem charakteristischen Nickelgehalt finden.

Die Härte des untersuchten Gemenges war etwa die des Feldspaths, einzelne Theile weicher. Das spec. Gew. wurde zu 3,744 gefunden. Es zeigte nur geringe Wirkung auf die Magnetnadel, war vor dem Löthrohr unschmelzbar, wurde aber schwarz und magnetisch. Die Zusammensetzung des aus Silicaten bestehenden Antheils konnte der geringen Menge halber nicht ermittelt werden.

LI.

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Benzol.

Von

Dr. E. Carstanjen.

Eine directe Oxydation des Benzol ist bisher, obgleich vielfach versucht, nicht gelungen. Bei der von Carius ausgeführten Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure zu Benzoësäure und Phtalsäure stammte das eintretende Carboxyl aus einem vollständig zerstörten Benzolmolekül, resp. der Sauerstoff trat nicht für sich, sondern eben als Carboxyl in das Benzol ein. Chlorige und unterchlorige Säure lieferten, nach den Arbeiten desselben Chemikers, zunächst wenigstens, Additionsproducte, deren weitere Derivate die Beziehungen zum Benzol nur noch schwer erkennen lassen*). Ich habe nun nach einem Reactif gesucht, das, wie die chlorige und

*) Carius fand unter den Producten der Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol auch geringe Mengen von Bichlorchinon; ob dasselbe durch directe Oxydation aus Benzol oder durch Zersetzung der chlorhaltigen Additionsproducte entstanden ist, lässt sich nicht entscheiden.

Digitized by Google

unterchlorige Säure, gleichzeitig chlorende und oxydirende Eigenschaften besitzt, ohne die Bildung von Additionsproducten erwarten zu lassen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass das Chlor gleichsam den Angriff auf den festgeschlossenen Atomcomplex des Benzols eröffnen müsse, so dass dieses dann der Einwirkung des Sauerstoffs nicht mehr widerstehen könne. Das mit Leichtigkeit zu beschaffende Chromsäurechlorid schien hierzu besonders geeignet. Einige vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass das Chromsäurechlorid für sich zu heftig und unter Bildung harzartiger Producte auf das Benzol einwirke; als passendes Verdünnungsmittel ergab sich der Eisessig, nachdem ich constatirt hatte, dass das Säurechlorid weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 82° (dem Siedepunkte des Benzols) auf denselben wirkt.

Wird überschüssiges Benzol mit einer Lösung von reinem Chromsäurechlorid in dem doppelten Volum Eisessig vorsichtig gemischt, so beginnt nach kurzer Zeit die Einwirkung und steigert sich bald bis zum lebhaften Sieden des Benzols.

Man darf nur kleine Mengen der Chromsäurechloridlösung auf einmal eintragen, da die Reaction sonst äusserst stürmisch wird. Nach beendigter Einwirkung versetzt man das Product mit viel Wasser und erhält so eine tief dunkelgrüne Lösung, auf der die prächtig goldgelb gefärbte Schicht des überschüssig angewendeten Benzols schwimmt; dieselbe wird abgehoben und die grüne Flüssigkeit noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Die gelben Benzollösungen werden vereinigt und das Benzol abdestillirt bis Krystallausscheidung eintritt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Retorte zu einer, aus ziemlich grossen, schön gelben Krystallblättchen bestehenden Masse, die, nach dem Abpressen, schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Die Krystalle sind reines Trichlorchinon, wie ihr Verhalten gegen Natronlauge, schweflige Säure u. s. w. zeigt.

Bei der Analyse gaben:

0,603 Substanz 1,237 AgCl oder 0,306 Cl, entsprechend 50,7 p.C. Cl.

Digitized by Google

0,402 Substanz 0,820 AgCl oder 0,203 Cl, entsprechend 50,5 p.C. Cl.

0,511 Substanz 1,030 AgCl oder 0,254 Cl, entsprechend 49,7 p.C. Cl.

0,310 Substanz 0,385 CO_2 und 0,167 H_2O oder 0,105 C und 0,0185 H, entsprechend 33,9 p.C. C und 0,6 p.C. H.

0,477 Substanz 0,592 CO_2 oder 0,161 C, entsprechend 33,7 p.C. C.

Die Formel $C_6HCl_3O_2$ verlangt:

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	34,0	33,9	33,7	—	—	—
H	0,5	0,6	—	—	—	—
Cl	50,4	—	—	50,7	50,5	49,7

Das Trichlorchinon wurde noch, behufs Prüfung auf seine Reinheit, in der von Gräbe vorgeschlagenen Weise mit schwefliger Säure reducirt; die weisse Krystallmasse von Trichlorhydrochinon löste sich vollständig in heissem Wasser, und die Lösung setzte glänzende, concentrisch gruppirte, säulenförmige Krystalle ab, welche an der Luft rasch verwitterten und den von Gräbe angegebenen Schmelzpunkt des Trichlorhydrochinon (134°) zeigten.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf das Benzol verläuft ganz glatt nach der Gleichung:

$$4(CrO_2Cl_2) + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2Cr_2O_3 + 5HCl,$$

wenn man das Chromsäurechlorid vor dem Vermischen mit Eisessig durch wiederholte Destillation von Chlor befreit hat, die Ausbeute an Trichlorchinon nähert sich dann sehr der berechneten Menge; enthielt das Säurechlorid noch freies Chlor, so wird etwas Tetrachlorchinon gebildet und es entsteht gleichzeitig eine sehr geringe Menge eines sich bei der Destillation unter Salzsäureentwickelung zersetzenden, schweren Oels, wahrscheinlich ein Chloradditionsproduct von Benzol, entstanden durch die Einwirkung von freiem Chlor auf das durch die Reactionswärme lebhaft siedende Benzol. Ich habe die stets sehr geringen Mengen dieses Oels nicht in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustand erhalten können.

Digitized by Google

Ich beabsichtige die schon im Juni d. J. soweit abgeschlossene Arbeit in nächster Zeit wieder aufzunehmen und zunächst die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe zu studiren. Ich erwarte dabei die Bildung von substituirten Carbonsäuren, doch ist auch die Möglichkeit der Entstehung von höheren homologen Chinonen nicht ausgeschlossen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1869.

LII.

Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs.

Von

C. Rammelsberg.

(A. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **136**, 177.)

Die Resultate der grossen Arbeit über das Tantal und Niob, welche Heinrich Rose in den letzten zwanzig Jahren seines Lebens beschäftigt hat, wurden bald nach seinem Tode fast gleichzeitig von zwei Chemikern in Frage gestellt. Blomstrand und Marignac haben den Irrthum aufgedeckt, in welchen H. Rose verfiel, nachdem er im Anfange auf dem richtigen Wege gewesen war, der ihn zu der Entdeckung des Niobs geleitet hatte. Es ist dies der nämliche Irrthum, welcher lange vorher bei Berzelius in Betreff des Vanadins vorgekommen war; Beide übersahen den Sauerstoffgehalt eines Chlorids; sie hielten für ein Chlorid, was ein Oxychlorid war. Und doch war H. Rose gerade der Entdecker dieser Art von Metallverbindungen!

Blomstrand scheint etwas früher als Marignac der Lösung der Frage nahe gekommen zu sein, denn in seiner ersten Abhandlung*) spricht er sich schon dahin aus, dass es nur zwei Säuren, Tantal- und Niobsäure gebe, und dass aus der Niobsäure ein gelbes Chlorid und ein weisses Oxychlorid entstehen, welches letztere H. Rose's Unterniob-

*) Oefversigt 1864; dies. Journ. **97**, 37.

Digitized by Google

chlorid sei. Für die Säuren behielt er die Formeln TaO_2 und NbO_2 bei und nahm das Oxychlorid vorläufig für $Nb_4O_3Cl_{10}$.

Marignac war bei seinen Versuchen, Niobdoppelfluoride darzustellen, zur Kenntniss eines Oxyfluorids gelangt; er hatte das Atomgewicht des Niobs aus der Kaliumverbindung bestimmt, und war dadurch zu dem Schluss gekommen: die Säuren sind Ta_2O_5 und Nb_2O_5, das Oxyfluorid ist $NbOFl_3$, H. Rose's Unterniobchlorid ist $NbOCl_3$, die Chloride aber sind RCl_5. Diese Schlüsse erhielten ihre Bestätigung durch Deville's Bestimmungen des Gas-V.-G. von $TaCl_5$, $NbCl_5$ und $NbOCl_3$.

Blomstrand hatte schon richtig geschlossen, dass die Tantalite und Columbite, $\dot{R}_2\ddot{T}a_5$ und $\dot{R}_2\ddot{N}b_5$, sein müssten und beide Säuren gleichzeitig enthalten, er stimmte später*) Marignac's Resultaten vollständig bei, welche in ihrem krystallographischen Theil die Isomorphie der Tantal- und Niobverbindungen factisch beweisen. Beide Chemiker, besonders aber Marignac, haben dann nachgewiesen, dass die von Hermann und v. Kobell angenommenen Säuren eines Ilmens und Dians nichts anderes als Niobsäure sind.

Niob und Tantal bilden nun nebst dem Vanad eine Gruppe *fünfwerthiger* Elemente, die sich einerseits an die *sechswerthigen:* Wolfram und Molybdän, andererseits an die *vierwerthigen:* Titan, Zirkon, Silicium, Zinn anreihen. Das unerklärliche Verhältniss einer Niob- und Unterniobsäure fällt fort, H. Rose's alte Pelopsäure, später Niobsäure, ist ein Gemenge von Nb_2O_5 und Ta_2O_5, und nur die aus dem Oxychlorid dargestellten Verbindungen sind reine Niobverbindungen.

Soll nun eine Arbeit von zwanzig Jahren, das Ergebniss der schwierigsten und mühsamsten Versuche mit Material der seltensten Art, soll der Inhalt aller der Abhandlungen über diese Körper, welche in den Bänden 69 bis 88 dieses Journals enthalten sind, für die Wissenschaft verloren sein? Gewiss nicht. Allein nur durch ein specielles Eingehen auf

*) Dies. Journ. 99, 40 (aus Om tantalmetalterna. Lund. 1866).

Digitized by Google

die einzelnen Untersuchungen, durch eine Ausscheidung derjenigen, wo das Material ein Gemenge war, durch eine Umrechnung der Zahlenresultate auf Grund der Bestimmungen von Marignac findet man diejenigen Thatsachen heraus, welche dauernde Gültigkeit haben, und darum glaube ich, es liegt im Interesse der Wissenschaft, dass eine solche Revision vorgenommen werde.

Im Nachfolgenden ist der Versuch dazu gemacht, und es hat sich hier von neuem die Genauigkeit und Treue in der Angabe der Thatsachen bewährt, welche den Schüler Berzelius' von jeher ausgezeichnet hat, denn mit Erstaunen bemerkt man, wie die analytischen Data in der neuen Form oft besser den Voraussetzungen entsprechen, als es bei H. Rose selber der Fall war. Wo er die Abweichungen von seinen Formeln seinen Methoden zuschrieb, da zeigt sich vielfach, dass es nur an der älteren Vorstellung von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen lag. Die Analysen waren richtig, aber TaO_2, NbO_2, Nb_2O_3 waren unrichtige Annahmen.

Tantal.

Berzelius erhitzte Kaliumtantalfluorid mit Kalium, wobei eine Feuererscheinung eintritt. Nach Behandlung mit Wasser bleibt ein schwarzes schweres Pulver.

H. Rose wandte 3 Th. Natriumtantalfluorid und 1 Th. Natrium an. Es blieb auch hier ein schwarzes Pulver, welches indessen eine bedeutende Menge saures tantalsaures Natron enthielt. Die Reduction von Tantalchlorid durch Natrium gab ein ähnliches Resultat.

Marignac reducirte Kaliumtantalfluorid durch Aluminium. Durch Behandlung des Regulus mit Chlorwasserstoffsäure bleibt ein graues krystallinisches Pulver zurück, V.-G. = 7,02, welches von kochender Chlorwasserstoffsäure wenig angegriffen, und dabei dunkler wird, sonst aber nur von Fluorwasserstoffsäure, von kochender Schwefelsäure oder schmelzendem sauren Kalisulfat einen Angriff erleidet. Auch beim Glühen an der Luft nimmt es am Gewicht kaum zu. Dieser Körper ist eine Verbindung = Ta_2Al_3.

Digitized by Google

		Ber.		Gef.
2Ta	364	68,96		70,50
3Al	163,8	31,04		27,27
	527,8	100,00	Si	1,87
				99,64

Es gelang Marignac nicht, reines Tantal darzustellen. Dasselbe ist mithin bis jetzt noch unbekannt. Das von H. Rose erhaltene unreine Tantal leitet die Elektricität sehr gut, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter einer Feuererscheinung in Tantalsäure und wird von keiner Säure, auch von Fluorwasserstoffsäure nur langsam, angegriffen. Das V.-G. ist = 10,776.

Berzelius fand, dass 100 Th. des angeblichen Tantals beim Erhitzen höchstens 17 Th. Sauerstoff aufnahmen; H. Rose fand selbst nur 12,8 Th., und da er in der Säure 18,86 p.C. Sauerstoff annahm, so berechnete er, dass sein Product 55 p.C. Tantal und 45 p.C. saures tantalsaures Natron enthielt. Wenn (Ta = 182) jene aber nach Marignac nur 18,02 p.C. Sauerstoff enthält, d. h. 100 Tantal 22 Sauerstoff bedürfen, so hätte die Substanz 58,2 p.C. reines Tantal enthalten. In der That erhielt H. Rose 58,34 p.C., als er die Substanz in Chlor erhitzte und den Rückstand nach Verflüchtigung des Chlorids bestimmte.

Leitet man über glühendes tantalsaures Natron Phosphordämpfe, so entsteht eine schwarze Masse, welche an Wasser phosphorsaures Natron abgiebt, aber nur wenig Tantal enthält (H. Rose).

H. Rose: Pogg. Ann. 99, 69.

Marignac: Arch. des sc. 1868, Févr.

Atomgewicht des Tantals.

Berzelius hatte eine gewogene Menge Schwefeltantal in Tantalsäure verwandelt, und daraus den Schluss gezogen, dass letztere 11,51 p.C. Sauerstoff enthalte.

H. Rose fand dann, dass das Schwefeltantal (durch Erhitzen der Säure in Schwefelkohlenstoffdämpfen) in seiner Zusammensetzung der Säure nicht entspricht, denn er bestimmte in 12 Versuchen die Mengen von Chlor und von Tantalsäure, welche das Chlorid liefert. Er erhielt

Digitized by Google

	Chlor
als Minimum	48,14
als Maximum	51,65
im Mittel aller Versuche	50,014
als Mittel der Versuche I und XI*)	50,75

Marignac hat das Kaliumtantalfluorid benutzt; 100 Th. gaben im Mittel von vier Versuchen

56,59 Tantalsäure
44,29 schwefelsaures Kali } *(A)*.

Ferner gaben vier Versuche mit dem Ammoniaksalz

63,25 p.C. Tantalsäure *(B)*.

Unter der Voraussetzung, diese Salze seien

K_2TaFl_7 und Am_2TaFl_7,

die Tantalsäure

Ta_2O_5

folgt

$Ta = 182{,}3$ *(A)*
$182{,}0$ *(B)*.

Hiernach ist das Atomgewicht des Tantals = 182.

Unter der entsprechenden Voraussetzung, Tantalchlorid = $TaCl_5$, folgt aus H. Rose's Versuchen

$Ta = 191{,}2$
$166{,}1$
$178{,}5$
$172{,}2$

Da angenommen werden muss, dass H. Rose's Tantalchlorid etwas Niobchlorid enthielt, so erklären sich daraus die niederen Zahlen; das Mittel kommt aber der Bestimmung Marignac's ziemlich nahe.

H. Rose: Pogg. Ann. 99, 78.
Marignac: Arch. d. sc. 1866, Juin.

Tantalchlorid.

Durch Erhitzen von Tantalsäure und Kohle in Chlor. Dabei ist das Gemenge vollkommen zu trocknen und die atmosphärische Luft zuvor vollständig zu entfernen (H. Rose wandte Kohlensäure an). Es sublimirt ein rein gelbes Chlorid,

*) Von H. Rose als die besten betrachtet.

Digitized by Google

welches sich im Chlorstrom von einer Stelle zur anderen treiben lässt, wobei es zuerst ins Schmelzen kommt. Es schmilzt nach H. Rose bei ungefähr 221°, nach Deville bei 211,3° zu einer gelben Flüssigkeit, siedet nach demselben bei 241,6° (753 Mm. Druck) und verflüchtigt sich vollständig, ein krystallinisches Sublimat bildend. Die Verflüchtigung beginnt aber (nach H. Rose) schon bei 144°. Nach Deville raucht es an der Luft, stösst HCl aus und bedeckt sich mit Tantalsäure.

Die Zusammensetzung des Tantalchlorids ist von H. Rose untersucht worden (s. oben). Später fand Deville 48,75 und 49,1 p.C. Chlor.

Formel: $TaCl_5$.

		Ber.		
Ta	182	50,62	Ta_2O_4	61,75
5Cl	177,5	49,38		
	359,5			

H. Rose erhielt 59,69—61,52 p.C. Säure, Deville 62,09 und 62,51 p.C.

Deville fand das Gas-V.-G. bei 360° = 185, bei 440° = 188; das berechnete ist $\frac{359,5}{3} = 179,75$.

Das Tantalchlorid wird von Wasser vollständig zersetzt, Tantalsäure abgeschieden. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt es in der Kälte eine trübe Auflösung, welche beim Stehen zu einer Gallerte wird; durch Kochen des Chlorids mit der Säure und nachherigem Zusatz von Wasser entsteht eine opalisirende Flüssigkeit, die durch Kochen nicht, wohl aber durch Schwefelsäure gefällt wird. Auch in Schwefelsäure löst es sich in der Kälte oder gelinder Wärme fast vollständig auf; diese Auflösung trübt sich beim Kochen stark und bildet beim Erkalten eine weisse Gallerte, aus welcher Wasser nur eine Spur Tantalsäure auflöst.

Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd löst das Chlorid theilweise auf.

Wasserfreier Alkohol löst das Chlorid auf; die Auflösung wird durch Schwefelsäure erst dann gefällt, wenn nach Zusatz von Wasser das Ganze einige Zeit gekocht wird. Bei

Digitized by Google

der Destillation einer alkoholischen Auflösung von Tantalchlorid geht Alkohol mit viel Chlorwasserstoffsäure über und es bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit, vielleicht tantalsaures Aethyl.

Nach H. Rose liefern die Auflösungen des Tantalchlorids in Säuren mit Zink eine blaue Färbung. Es ist wahrscheinlich, dass diese Reduction von einer Beimengung von Niobchlorid herrührt.

Nach Demselben giebt es keine Verbindung mit Chlorkalium etc.

H. Rose: Pogg. Ann. **90**, 456; **99**, 75.
Deville: Compt. rend. t. **56**, p. 894.
Marignac: Arch. d. sc. 1866, Juin.

Tantalbromid. Tantaljodid.

$TaBr_5$ hat H. Rose auf dieselbe Art und mit ähnlichen Eigenschaften wie das Chlorid erhalten. Jodid vermochte er nicht darzustellen.

Tantalfluorid und Doppelfluorüre.

Nicht geglühte Tantalsäure löst sich in Fluorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung des Fluorids trübt sich beim Kochen nicht, aber bei fortgesetztem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, ein anderer nach dem Eintrocknen in höherer Temperatur. Eine im Wasserbade zur Trockne verdampfte Auflösung des Fluorids löst sich nicht klar in Wasser auf; dies geschieht erst auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure.

Berzelius erhielt aus einer Auflösung von Tantalfluorid Krystalle, die in Wasser löslich waren, an der Luft aber trübe wurden, Säure entwickelten und dann nicht mehr ganz löslich waren *).

Die Auflösung des Fluorids wird von Schwefelsäure nicht gefällt; erst bei starker Concentration erfolgt eine Ausscheidung, die wiederum verschwindet, wenn durch weiteres Er-

*) H. Rose schliesst aus seinen Versuchen, dass die Krystalle ein Oxyfluorid, d. h. eine Verbindung des Fluorids mit Tantalsäure (und Wasser) seien.

Digitized by Google

hitzen die Schwefelsäure sich concentrirt. Hierbei verflüchtigt sich nur eine sehr kleine Menge Tantalfluorid. Geglühte Tantalsäure wird nach H. Rose von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen (nach Berzelius löst sie sich zwar nicht auf, nimmt aber Fluor auf). Durch Erhitzen mit Fluorammonium verflüchtigt sie sich vollständig.

Die Doppelfluorüre des Tantals sind von Berzelius, H. Rose und Marignac untersucht worden. Nach letzterem ist die Existenz von Fluoxytantalaten, analog den Fluoxyniobaten, noch nicht sicher erwiesen. (S. weiterhin).

Kaliumtantalfluorid. Die feinen Nadeln dieses Salzes sind nach Marignac zweigliedrige Krystalle, isomorph denen der entsprechenden Niobverbindung. Berechnete und (im Mittel) gefundene Zusammensetzung:

$$K_2TaFl_7 = 2KFl + TaFl_5.$$

					Berzelius	H. Rose	Marignac
2K	78	19,85			19,54	20,60	19,85
Ta	182	46,31	Ta_2O_5	56,48	56,99	53,18	56,59
7Fl	133	33,84					33,42
	393						

H. Rose's Salz kann niobhaltig gewesen sein.

Nach Marignac zersetzt es sich durch Wasser theilweise unter Abscheidung eines tantalhaltigen Pulvers; setzt man, um dies zu vermeiden, ein wenig Fluorwasserstoff hinzu, so wird es löslicher, dennoch erfordert es 200 Th. (oder bei mehr Säure 150—160 Th.) Wasser von 15° zur Lösung, die sauer reagirt. Es ist dies unter den Kaliumdoppelfluoriden von Ta, Nb, Ti, W etc. das schwerlöslichste, wenn man die Siliciumverbindung ausnimmt.

Nach Berzelius gäbe es noch eine zweite tantalreichere Verbindung. Marignac gelang ihre Darstellung nicht.

Bei der schon erwähnten Zersetzung durch Wasser, insbesondere beim Kochen, krystallisirt ein Theil unverändert, während die Mutterlauge $KHFl_2$ enthält. Das abgeschiedene weisse Pulver ist nach Marignac:

$$\left.\begin{matrix} 2K_2TaFl_7 \\ Ta_2O_5 \end{matrix}\right\}.$$

Digitized by Google

					Gef.	
4K	156	12,68			12,87	11,54
4Ta	728	59,19	Ta_2O_5	72,19	72,09	75,13
5O	80	6,50				
14Fl	266	21,63				
	1230	100,00				

Weil es in Wasser unlöslich ist, kann es kein Gemenge sein. Dann könnte man es aber auch als ein Fluoxytantalat betrachten, ein Tantalfluorid enthaltend, in welchem die Hälfte des Fluors durch Sauerstoff ersetzt ist

$$Ta_4\begin{cases}Fl_{10}\\O_5\end{cases} = 4TaFl_5 = 2Ta_2O_5,$$

d. h.

$$4KFl + Ta_4\begin{cases}Fl_{10}\\O_5\end{cases}.$$

Marignac betrachtet diese Verbindung als das beste Mittel, die Gegenwart geringer Mengen von Tantal im Kaliumfluoxyniobat zu entdecken.

Durch Auflösen in Fluorwasserstoffsäure bildet es wieder das ursprüngliche Salz.

Natriumtantalfluorid. Aus der Auflösung von tantalsaurem Natron in Fluorwasserstoffsäure erhielt Marignac zuerst körnige Abscheidungen eines natriumreicheren Salzes, dann zweigliedrige Krystalle in Form dünner Tafeln, welche unter 100° Krystallwasser verlieren und

$$Na_2TaFl_7 + aq = (2NaFl + TaFl_5) + aq$$

sind.

					Gef.	
2Na	46	12,14			12,27	12,33
Ta	182	48,02	Ta_2O_5	58,57	58,15	58,35
7Fl	133	35,09			35,76	
aq	18	4,75			4,95	4,63
	379	100,00				

Löst man es in Wasser auf, so setzt sich die Verbindung

$$Na_3TaFl_8 = 3NaFl + TaFl_5$$

in körnigen Krystallen ab. Dieses Salz hat schon H. Rose beschrieben.

Digitized by Google

					M.	H. R.
3Na	69	17,12			17,13	17,22
Ta	182	45,16	Ta_2O_5	55,09	54,89	54,63
8Fl	152	37,72			37,83	
	403	100,00				

Ammoniumtantalfluorid. Ein leichtlösliches, gut krystallisirendes Salz von Marignac zur Atomgewichts-Bestimmung des Tantals benutzt (s. oben).

$$Am_2TaFl_2 = 2AmFl + TaFl_5.$$

					Gef.
2Am	36	10,26			10,41
Ta	182	51,85	Ta_2O_5	63,25	63,25
7Fl	133	37,89			37,12
	351	100,00			

Die Krystalle sind viergliedrig, optisch einaxig, obwohl man erwarten sollte, dass sie mit denen des Kaliumsalzes isomorph wären. Sie lassen sich umkrystallisiren, doch darf man die Auflösung nicht längere Zeit erhitzen. Mit Schwefelsäure erhitzt, hinterlässt es die ganze Menge des Tantals als Ta_2O_5 (welche aber in der Regel eine kleine Menge K_2SO_4 enthält).

Zinktantalfluorid, durch Auflösen von Zinkoxyd und Tantalsäure in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, ist ein leicht lösliches, zerfliessliches Salz, welches nach Marignac's Analyse $ZnTaFl_7 + 7aq$, doch hängt der Wassergehalt vom Trocknen ab.

Kupfertantalfluorid, gleich dem vorigen dargestellt, bildet blaue leichtlösliche, rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, ist aber gleichfalls sehr zerfliesslich. Nach Marignac's Analyse ist es $CuTaFl_7 + 4aq$.

Berzelius: Pogg. Ann. 4, 6.

H. Rose: Ebendas. 99, 481.

Marignac: Arch. d. sc. 1866, Juin.

Tantalsäure.

Tantalsäureanhydrid. Zur Darstellung empfiehlt sich, Tantalit durch Schmelzen mit saurem Kalisulfat zu zersetzen, und die abgeschiedenen Säuren mit saurem Fluorkalium zu schmelzen. Aus der Auflösung der Doppelfluoride lässt man

Digitized by Google

das schwerlösliche Tantalsalz krystallisiren und zersetzt es durch Erhitzen mit Schwefelsäure etc.

Sie ist weiss, auch in der Hitze nur schwach gelblich. Enthält sie nach dem Glühen etwas Alkali, so kann sie nur durch anhaltendes Schmelzen mit saurem Kalisulfat und Behandeln mit Wasser davon befreit werden. Sie ist dann nach dem Glühen krystallinisch. — Die durch dieses Schmelzen erhaltene oder die durch Schwefelsäure gefällte Säure enthält Schwefelsäure, von welcher sie durch langes Auswaschen oder durch Auswaschen mit Ammoniak oder durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak befreit wird.

Ihre Zusammensetzung ist:

Ta_2O_5.

2Ta	364	81,98
5O	80	18,02
	444	100,00

H. Rose hatte nach seinen Analysen des Chlorids 18,86 p.C. O angenommen, eine Folge eines Gehalts von Niobchlorid in seinem Tantalchlorid.

Berzelius hatte die Formel Ta_2O_3 angenommen, H. Rose hatte sich schliesslich für TaO_2 erklärt, obwohl er auch, durch die Aehnlichkeit mit der Antimonsäure geleitet, eine Zeit lang Ta_2O_5 für wahrscheinlich hielt, diese Ansicht aber aufgab, da sie sich mit seinen Analysen der Salze nicht vertrug.

Das V.-G. der Tantalsäure ist nach Marignac 7,60 bis 7,64 für die S., welche mit saurem Kalisulfat geschmolzen war, und 8,01 für die durch Erhitzen von Ammoniumtantalfluorid mit Schwefelsäure erhaltene. Die aus Tantalchlorid durch verdünntes Ammoniak abgeschiedene schwach geglühte Säure wiegt nach Deville und Troost 7,35. H. Rose hatte viele Versuche angestellt, welche 7,03 — 8,257 gaben. Er fand, dass das V.-G. durch starkes Glühen zunimmt, wobei sie deutlich krystallinisch wird, dass eine solche Säure aber im Porcellanofen wieder leichter wird, doch geben nicht alle Versuche gleichförmige Resultate.

Hydrate des Anhydrids. Die mit saurem Kalisulfat ge-

Digitized by Google

schmolzene und durch Wasser abgeschiedene, so wie die aus dem Chlorid durch Wasser erhaltene Tantalsäure giebt beim Erhitzen Wasser. Nach H. Rose erhält man aus dem Chlorid die Säure entweder amorph oder krystallinisch, je nachdem es entweder durch Zusatz von Wasser zersetzt wird oder allmählich durch Anziehen von Feuchtigkeit die Säure abscheidet. Nur die aus dem Chlorid erhaltene Säure zeigt beim Erhitzen eine Feuererscheinung. Sie sowohl als die durch Schmelzen mit saurem Kalisulfat abgeschiedene giebt beim Erhitzen, nachdem sie zuvor bei 100° getrocknet worden, 6,0—7,88 p.C. Wasser. Diese Zahlen H. Rose's führen zu

$$2Ta_2O_5 + 3aq \text{ und } Ta_2O_5 + 2aq.$$

$2Ta_2O_5$	888		Ta_2O_5	444	
3aq	54	= 5,73	2aq	36	= 7,5
	942			480	

H. Rose: Pogg. Ann. **100**, 417.
Marignac: A. a. O.

Tantalsaure Salze.

Tantalsaures Kali. Tantalsäure löst sich in schmelzendem Kaliumhydroxyd auf; die Masse ist in Wasser vollständig auflöslich. Aus der Auflösung krystallisirt

$$4K_2O + 3Ta_2O_5 + 16aq = K_8Ta_6O_{19} + 16aq.$$

			Gef.			
			H. Rose		Marignac	
$3Ta_2O_5$	1332	66,73	66,34	65,36	65,60	65,73
$4K_2O$	376	18,84	20,97	20,07	19,53	18,85
16aq	288	14,43				
	1996	100,00				

H. Rose's Salz enthielt kohlensaures Kali beigemengt.

Marignac stellte es durch Schmelzen der Säure mit der zwei- bis dreifachen Menge HKO dar. Die Auflösung wird im Vacuo abgedampft. Auch durch sehr starkes Glühen der Säure mit dem vier- bis fünffachen an K_2CO_3 hat es derselbe erhalten. Es lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren, beim Kochen oder Abdampfen an der Luft aber scheidet sich ein saures Salz ab.

Die Krystalle sind zwei- und eingliedrig und scheinen *isomorph mit dem entsprechenden niobsauren Kali.*

Digitized by Google

Bei 100° zersetzt es sich in ein saures Salz und freie Basis (welche Kohlensäure anzieht).

Einfach tantalsaures Kali entsteht, wenn man das vorige erhitzt und dann mit Wasser behandelt, wobei $^1/_4$ des Kalis sich auflöst (Marignac) oder wenn man es mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt und dann mit Wasser auswäscht (H. R.).

$$K_2O + Ta_2O_5 = KTaO_3.$$

			Gef. (H. R.)
Ta_2O_5	444	82,53	80,00
K_2O	94	17,47	18,44
	538	100,00	98,44

Schmilzt man Tantalsäure mit kohlensaurem Kali und kocht mit Wasser aus, so bleibt ein unlösliches saures Salz zurück, welches bei längerem Kochen kaliärmer wird, wie drei Analysen H. Rose's zeigen.

	1.	2.	3.
Tantalsäure . . .	81,62	83,62	84,26
Kali	11,14	10,01	9,27
Wasser	7,25	6,20	5,77
	100,01	99,83	99,30

Das erste entspricht

$$2K_2O + 3Ta_2O_5 + 6aq = K_4Ta_6O_{17} + 6aq,$$

das letzte

$$K_2O + 2Ta_2O_5 + 3aq = K_2Ta_4O_{11} + 3aq.$$

	1.			3.	
$3Ta_2O_5$	1332	81,82	$2Ta_2O_5$	888	85,71
$2K_2O$	188	11,55	K_2O	94	9,07
6aq	108	6,63	3aq	54	5,22
	1628	100,00		1036	100,00

Das letzte (zweifach tantalsaures Kali) entsteht auch, wenn ein kalireicheres Salz wiederholt mit Salmiak geglüht wird. Es bleibt dann als unzersetzbar zurück.

			Gef. (H. R.)
$2Ta_2O_5$	888	90,43	91,24
K_2O	94	9,57	8,76
	982	100,00	100,00

Nach H. Rose treiben 100 Th. Ta_2O_5 aus kohlensaurem Kali beim Glühen 32,7 und 33,5, im Mittel 33,1 Kohlensäure aus.

Digitized by Google

Die Sauerstoffmengen beider sind = 18,02 : 24,1 = 5 : 6,7. Wären sie = 5 : 6, so hätte sich drittel tantalsaures Kali,

$$3K_2O + Ta_2O_5 = K_3TaO_4,$$

gebildet.

Tantalsaures Natron. H. Rose hat acht Versuche angestellt, um zu ermitteln, wieviel Kohlensäure aus kohlensaurem Natron in der Glühhitze durch 100 Th. Tantalsäure ausgetrieben werden. Er fand

16,8	24,8	33,7	40,3
	24,9	35,1	
	25,0		
	26,0		

Hiernach verhält sich der Sauerstoff der Tantalsäure und der Kohlensäure wie

5 : 3,4 5 : 5 5 : 7 5 : 8.

Die beiden einfachsten Verhältnisse, das zweite und vierte, würde die Bildung von

$$5Na_2O + 2Ta_2O_5 = Na_{10}Ta_4O_{15}$$

und

$$4Na_2O + Ta_2O_5 = Na_8Ta_2O_9$$

andeuten.

Schmilzt man Tantal mit Natriumhydroxyd, so wird die Masse nie klar. Wasser zieht zuerst Natron aus, dann löst sich tantalsaures Natron auf, welches beim Abdampfen krystallisirt. Es ist in Natronlauge unlöslich und wird durch Zusatz derselben zu einer Auflösung krystallinisch gefällt.

Marignac erhielt gleichfalls dieses Salz.

Resultat der Analysen:

	H. Rose	Marignac
Tantalsäure . .	63,05	65,35
Natron	11,74	12,31
Wasser	(25,21)	(22,34)

Beide unterscheiden sich nur im Wassergehalt, denn das Salz ist

$$4Na_2O + 3Ta_2O_5 = Na_8Ta_6O_{19}.$$

	30aq			25aq	
$3Ta_2O_5$	1332	62,83		1332	65,61
$4Na_2O$	248	11,70		248	12,22
30aq	540	25,47	25aq	450	22,17
	2120	100,00		2030	100,00

Digitized by Google

H. Rose bezeichnet die Krystalle als kleine sechsseitige Tafeln; Marignac bestimmte sie als sechsgliedrig, optisch einaxig, so dass die Salze beider wohl als identisch zu betrachten sind und der Wassergehalt der nämliche (25 oder 24 Mol.) ist. In der That fand H. Rose, dass das durch Natronlauge gefällte Salz, im Vacuo getrocknet, 22,86 p.C. Wasser enthält. Er hat es aber vor der Analyse bei 100° getrocknet und in diesem Zustande erhalten:

Tantalsäure . .	78,16	79,91	80,78
Natron	15,02	15,70	16,02
Wasser . . .	6,88	(4,39)	(3,20)
	100,06	100,00	100,00

Diese drei Analysen entsprechen

$$4Na_2O + 3Ta_2O_5 + 6aq - 4aq - 3aq.$$

Nach H. Rose löst sich 1 Th. in 493 Th. Wasser von 15° und in 162 Th. kochenden Wassers. Nach ihm wird es durch Kochen der Auflösung nicht verändert. Aber andrerseits führt er an, es werde trocken schon unter 100° in das folgende Salz und HNaO zersetzt, welches letztere dann Kohlensäure anzieht. Demgemäss erhielt er durch rasches Erhitzen zum Glühen 23,37 bis 23,62 p.C. Wasser, während der Verlust bei 100° 23,46, und der spätere beim Glühen 1,25 p.C. betrug. Dieselbe Erscheinung zeigt das antimonsaure Natron.

Schmilzt man Tantalsäure mit kohlensaurem Natron, so zieht Wasser bloss den Ueberfluss desselben aus und es bleibt ein unlöslicher Rückstand von *einfach* tantalsaurem Natron,

$$Na_2O + Ta_2O_5 = NaTaO_3.$$

			Gef. (H. R.)*)
Ta_2O_5	444	87,74	86,92
Na_2O	62	12,26	13,08
	506	100,00	100,00

Wie schon gesagt, entsteht es auch durch Erhitzen des vorigen.

H. Rose leitete Kohlensäure durch die Auflösung des dreiviertel-Tantalats, und erhielt einen Niederschlag, der ein *dreifach* tantalsaures Natron zu sein scheint.

$$Na_2O + 3Ta_2O_5 + 5aq = 2NaTa_3O_8 + 5aq.$$

*) Nach Abzug von 1,37 Wasser.

Digitized by Google

			Gef.
$3Ta_2O_5$	1332	89,76	91,34
Na_2O	62	4,18	3,83
5aq	90	6,06	5,49
	1484	100,00	100,66*)

Tantalsaures Ammoniak. Die Verbindung erfolgt nicht direct, denn Ammoniak schlägt die Tantalsäure aus ihren Auflösungen nieder.

H. Rose hat den Niederschlag untersucht, den Salmiak in einer Auflösung von tantalsaurem Natron erzeugt, und welcher ein *dreifach* saures Salz zu sein scheint.

$$Am_2O + 3Ta_2O_5 + 5aq = 2AmTa_3O_8 + 5aq.$$

			Gef.
$3Ta_2O_5$	1332	90,37	90,61
Am_2O	52	3,53	3,11
5aq	90	6,10	6,16
	1474	100,00	99,88

Derselben Art dürfte die Fällung aus dem Kalisalz sein; sie enthält aber Am und K, und nähert sich mehr

$$\left.\begin{matrix} Am_2O \\ K_2O \end{matrix}\right\} + 4Ta_2O_5 + 5aq.$$

Tantalsaures Silber. In der Lösung von $Na_8Ta_6O_{19}$ entsteht durch Silbersalz ein gelblichweisser Niederschlag, der, bei 100° getrocknet,

$$4Ag_2O + 3Ta_2O_5 + 3aq = Ag_8Ta_6O_{19} + 3aq$$

ist.

			Gef. (H. R.)
$3Ta_2O_5$	1332	57,56	58,04
$4Ag_2O$	928	40,10	39,68
3aq	54	2,34	2,13
	2314	100,00	99,85

Tantalsaurer Baryt. In der Lösung des Salzes $Na_8Ta_6O_{19}$ entsteht durch Chlorbaryum eine Fällung,

$$4BaO + 3Ta_2O_5 + 6aq = Ba_4Ta_6O_{19} + 6aq.$$

			Gef.
$3Ta_2O_5$	1332	64,91	66,29
4BaO	612	29,82	28,36
6aq	108	5,27	6,47
	2052	100,00	101,12

*) Bei 100° getrocknet.

Digitized by Google

Die grossen Schwierigkeiten der Analyse erklären die Abweichungen.

Beim Erhitzen entsteht eine Feuererscheinung und das Salz sintert beim Glühen zusammen.

Tantalsaure Magnesia. Aus demselben Natronsalze und schwefelsaurer Magnesia entsteht ein amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der, bei 100° getrocknet,

$$4MgO + 3Ta_2O_5 + 9aq = Mg_4Ta_6O_{19} + 9aq$$

ist.

			Gef.
$3Ta_2O_5$	1332	80,53	80,55
$4MgO$	160	9,67	9,49
$9aq$	162	9,80	10,6
	1654	100,00	100,64

Tantalsaures Quecksilberoxydul. Grüngelber Niederschlag aus dem Natronsalze und salpetersaurem Quecksilberoxydul; nach dem Trocknen braun.

$$4Hg_2O + 3Ta_2O_5 + 5aq = Hg_4Ta_6O_{19} + 5aq.$$

			Gef. (H. R.)
$3Ta_2O_5$	1332	43,16	43,97
$4Hg_2O$	1664	53,92	53,17
$5aq$	90	2,92	2,86
	3086	100,00	100,00

Die Tantalite existiren hiernach in folgenden Sättigungsstufen:

1.	2.	3.	4.	5.
$K_8Ta_6O_{19} + 16aq$	$KTaO_3$	$K_4Ta_6O_{17} + 6aq$	$K_2Ta_4O_{11} + 3aq$	
$Na_8Ta_6O_{19} + 25aq$	$NaTaO_3$			$2NaTa_3O_8 + 5aq$
$Ag_8Ta_6O_{19} + 3aq$	$FeTa_2O_6$ *)			$2AmTa_3O_8 + 5aq$
$Ba_4Ta_6O_{19} + 6aq$				
$Mg_4Ta_6O_{19} + 9aq$				
$Hg_4Ta_6O_{19} + 5aq.$				

Marignac ist geneigt, die beiden ersten Salzreihen aus verschiedenen Säuremodificationen herzuleiten. Aber eine wirkliche Tantalsäure ist noch unbekannt; die beiden Hydrate des Anhydrids würden $H_6Ta_4O_{13}$ und $H_4Ta_2O_7$ sein, und eine Verbindung $3Ta_2O_5 + 4aq$, die sich als $H_6Ta_6O_{19}$ betrachten liesse, könnte nur 5,13 p.C. Wasser geben. Man könnte mit

*) Im Tantalit und Columbit.

Digitized by Google

gleichem Recht fünf verschiedene Modificationen annehmen, thut aber vorläufig besser, diese Salze als

Dreiviertel — einfache — anderthalbfache — zweifache und dreifache

zu betrachten.

H. Rose: Pogg. Ann. **100**, 551; **101**, 11; **102**, 55.

Marignac: Arch. d. sc. 1866, Juin.

Niedere Oxyde des Tantals.

Tantalsäure erleidet beim Glühen in Wasserstoffgas nach H. Rose keine Veränderung.

Setzt man zur Auflösung eines tantalsauren Alkalis Chlorwasserstoffsäure und Zink, so entsteht keine Färbung. Erst durch einen grossen Zusatz der Säure bildet sich eine schwach bläuliche Färbung. Löst man aber Tantalchlorid in Schwefelsäure, und setzt dann Wasser und Zink hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau. Auch bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure und *wenig* Wasser tritt die Färbung ein. Nach einiger Zeit verschwindet sie wieder. Schmilzt man Tantalsäure mit saurem schwefelsauren Ammoniak und löst die Masse in wenig HCl auf, so erhält man ebenfalls eine blaue Flüssigkeit.

Diese Angaben H. Rose's verdienen eine Prüfung mit reiner niobfreier Säure.

Vor dem Löthrohr giebt sie keine farbige Gläser.

Blos die älteren Versuche Berzelius' deuten die Existenz eines braunen *Tantaloxyds* an, welches durch Glühen der Säure im Kohlentiegel sich bildet und 3,5 bis 4,2 p.C. Sauerstoff zur Verwandlung in die Säure erfordert. Ist es ein Bioxyd, TaO_2,

Ta	182	85,05
2O	32	14,95
	214	100,00

so sind 100 Ta_2O_5 = 96,4 TaO_2 und 100 TaO_2 = 103,74 Ta_2O_5.

Berzelius: Schwgg. Journ. **16**, 438.

H. Rose: Pogg. Ann. **102**, 289.

Digitized by Google

Schwefeltantal.

Zu seiner Darstellung wandte H. Rose zuerst die Methode an, die Säure in Schwefelkohlenstoffdampf zu glühen. Auf demselben Wege ist die Verbindung von Berzelius und von Hermann dargestellt worden, und alle haben gefunden, dass sie beim Rösten 89,5 bis 90,0 p.C. Säure giebt. Hieraus folgt, dass das Schwefeltantal

$$TaS_2$$

ist.

			Gef. (H. R.)	
Ta	182	74,0		
2S	64	26,0	28,5	27,6
	246	100,0		

und $100 = 90{,}24\ Ta_2O_5$.

Es ist von grauschwarzer oder im fein vertheilten Zustande von gelblicher Farbe. Auf andere Weise, z. B. durch Erhitzen des Chlorids in Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff oder durch Erhitzen der Säure im ersteren, erhielt H. Rose entweder Producte von wechselnder Zusammensetzung oder überhaupt nur geringe Mengen des Sulfurets. Nach demselben Chemiker giebt es keine Sulfosalze des Tantals, worin ein Schwefeltantal als Sulfosäure (anhydrid) enthalten wäre.

H. Rose: Gilb. Ann. **73**, 139; Pogg. Ann. **99**, 575.

Stickstofftantal.

Durch Glühen von Tantalsäure in Ammoniak entsteht nur eine Spur der Verbindung; in Cyangas wird ein kleiner Theil in ein Cyanstickstofftantal verwandelt. Beim Erhitzen des Chlorids in Ammoniak bildet sich eine schwarze Masse, welche, an der Luft erhitzt, zu Tantalsäure verglimmt. H. Rose hielt sie anfangs für metallisches Tantal, hat aber ihre Zusammensetzung nicht ermittelt.

Pogg. Ann. **100**, 146.

(Schluss folgt.)

Digitized by Google

LIII.

Ueber das Verhalten der jodsauren und überjodsauren Salze in der Hitze, und die Bildung der letzteren aus Jodüren durch Superoxyde.

Von

C. Rammelsberg.

(Ann. d. Phys. u. Chem. **187**, 305.)

Jodsaures Kali und jodsaures Natron verhalten sich in höherer Temperatur durchaus nicht gleich.

Das (wasserfreie) *jodsaure Kali* zersetzt sich gleich dem chlorsauren in Sauerstoff und Jodkalium; letzteres ist neutral, es wird kein Jod frei, aber es bildet sich in keiner Periode des Erhitzens überjodsaures Salz, wie ich schon vor längerer Zeit nachgewiesen habe *).

Ganz anders verhält sich das *jodsaure Natron.* Dieses Salz krystallisirt bei niederer Temperatur mit 5 Mol. Wasser, gewöhnlich aber in feinen seidenglänzenden Nadeln, welche 1 Mol. = 8,33 p.C. Wasser enthalten, welche sie bei 150° verlieren.

Schon Gay-Lussac führt an, dass das jodsaure Natron in der Hitze etwas Jod verliere und nur alkalisch reagirendes Jodnatrium gebe.

Ganz im Gegentheil behauptet Bengieser **) beim Erhitzen des wasserfreien Salzes 24,2 p.C. Sauerstoff erhalten zu haben. Dies ist aber die berechnete Menge in $NaJO_3$, woraus folgen würde, dass kein Jod frei geworden und der Rückstand reines Jodnatrium gewesen wäre.

Liebig führt an ***), jodsaures Natron verhalte sich beim Glühen wie überjodsaures und hinterlasse $Na_4J_4O_3$, welches mit Wasser Jodnatrium und jodsaures Natron gebe. Allein dies ist ein Irrthum; das Perjodat hinterlässt $Na_4J_2O_3$ und dies verhält sich gegen Wasser ganz anders.

*) Ann. d. Phys. u. Chem. **44**, 545.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **17, 254.

***) Ebend. **27**, 43.

Digitized by Google

Ich habe sehr oft entwässertes jodsaures Natron in kleinen Glasretorten, Platin- oder Porcellantiegeln erhitzt, stets aber eine ansehnliche und lange anhaltende Jodentwickelung aus der geschmolzenen Masse beobachtet. Setzt man das Glühen so lange fort, bis jene fast aufhört, so erhält man eine in Wasser leichtlösliche stark alkalische Masse, deren Auflösung auf Zusatz irgend einer Säure sich gelb oder braun färbt und die mit Silbersalzen einen reichlichen Niederschlag von Jodsilber bildet. Barytwasser giebt einen geringen Niederschlag, welcher aus kohlensaurem und meist ein wenig jodsaurem Baryt besteht. Seine salpetersaure Auflösung wird weder von Ammoniak gefällt, noch giebt sie, neutralisirt, mit Silbersalzen einen gefärbten Niederschlag. Die Auflösung des Glührückstands enthält mithin kein Perjodat.

Vermischt man jodsaures Natron mit kohlensaurem Natron, so wird wenig oder gar kein Jod frei. Auch in diesem Fall ist keine Ueberjodsäure in der Auflösung des Glührückstandes zu finden.

1) 1,65 $NaJO_3$ = 1,085 Rückstand, aus welchem 1,523 AgJ = J 0,823 und 0,625 Na_2SO_4 = Na 0,20246.

2) 7,49 = 4,93 Rückstand.

3) 2,8097 = 1,99 Rückstand.

4) 6,137 = 4,455 Rückstand, nach längerem Glühen 4,375 und zuletzt 4,323.

5) 2,182 = 1,46.

6) 2,055 = 1,317.

7) 2,495 = 1,665. Die Auflösung gab mit Silbersalz 2,665 bei 100° getrockneten Niederschlag, der sich beim Schmelzen auf 2,541 reducirte. Als er dann mit Salpetersäure digerirt wurde, blieben 2,307 AgJ zurück, entsprechend J 1,2468 und Ag 1,0603, während aus der Flüssigkeit 0,2773 AgCl = Ag 0,2087.

8) 7,077 = 4,43. Die Auflösung wurde mit Silbersalz gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und auf dem Filtrum mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es blieben 6,231 AgJ = J 3,3674 und Ag 2,8636 zurück, während die saure Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure 1,063 AgCl = Ag 0,8 lieferte. Aus dem ersten Filtrat resultirten 2,45 Na_2SO_4 = Na 0,79366.

Digitized by Google

Hiernach hinterlassen 100 Th. $NaJO_3$ beim Erhitzen:

1)	65,76	5)	66,91
2)	65,82	6)	64,09
3)	70,82	7)	66,73
4)	72,59	8)	62,60
	71,29		
	70,44		

und dieser Rückstand enthält

	1.	7.	8.
Natrium . . .	18,66	(17,41)	17,91
Jod	75,85	74,88	76,01

Das Atomverhältniss von J : Na ist hier in

$$1 = 1 : 1{,}36$$
$$7 = 1 : 1{,}3$$
$$8 = 1 : 1{,}3$$

also = 3 : 4. Offenbar ist der Glührückstand des jodsauren Natrons

$$Na_8J_6O_3$$

8Na	184	18,51
6J	762	76,66
3O	48	41,83
	994	100,00

und müsste demnach 62,75 p.C. des Salzes betragen. Es wären also $^1/_4$ des Jods und $^7/_8$ des Sauerstoffs fortgegangen.

Der Silberniederschlag ist ein Gemenge von Jodsilber und Silberoxyd, und der letzte Versuch (8) ergiebt die Silbermengen in beiden = 3,5 : 1, welche Abweichung von dem Verhältniss 3 : 1 daher rührt, dass auch nach längerem Glühen noch etwas jodsaures Salz vorhanden ist (oder in der Auflösung des Rückstandes sich bildet), so dass etwas $AgJO_3$ mit niederfällt.

Die Zusammensetzung $Na_8J_6O_3$ lässt sich am besten als

$$6NaJ + Na_2O_3,$$

als Jodnatrium und ein Natriumsuperoxyd auffassen, welches für sich allerdings nicht bekannt ist. Wohl wäre es denkbar, dass die bekannte Verbindung NaO in der Substanz steckte, dass letztere

$$Na_4J_3O = 3NaJ + NaO$$

wäre, und demgemäss 18,8 Na und 77,9 J enthielte. Jod-

Digitized by Google

saures Natron müsste 61,74 p.C. ergeben, welcher Zahl der letzte Versuch sehr nahe kommt.

Wie dem auch sein mag, jedenfalls ist das Natriumsuperoxyd die Ursache, dass die Auflösung von allen Säuren unter Freiwerden von Jod zersetzt wird *).

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen der *überjodsauren Salze* **) habe ich ihr Verhalten in höherer Temperatur gleichfalls festgestellt, trage aber hier noch eine Reihe von Beobachtungen nach, die sich insbesondere auf die normalen Perjodate von K, Na und Ag beziehen.

Normales überjodsaures Kali, KJO_4, ist bei 200° noch unverändert, bei 300° aber vollständig in *jodsaures* Kali verwandelt.

3,912 hatten 0,28 = 7,16 p.C. Sauerstoff verloren. Die Auflösung gab rein weisses jodsaures Silber.

100 KJO_4 sind = 93 KJO_3 und 7 Sauerstoff.

Krystallisirtes normales überjodsaures Natron, $NaJO_4 + 3aq$, verwandelt sich bei 300° gleichfalls in jodsaures Natron.

a) 5,207 verloren bis 200° 0,973 = 18,7 p.C., bei 300° aber 1,3 = 24,97 p.C.

b) 3,217 verloren bei 200° 0,6 = 18,65 p.C. Wasser, bei 250° 0,865 = 26,9 p.C., wobei eine kleine Menge durch die Gasentwickelung verstäubt war.

Da der Wassergehalt (20,15) und $^1/_4$ des Sauerstoffs 26,12 betragen, so ist der Rest $NaJO_3$, was seine Reactionen vollkommen bestätigen. Diese Erfahrungen stehen mit den früher mitgetheilten ***) im Einklang.

Normales überjodsaures Silber, $AgJO_4$. Das schöne orangerothe Salz ist bei 175° jodsaures Silber.

2,292 verloren bei 135° 0,009 = 0,4 p.C., bei 150° 0,073 = 3,2 p.C., bei 165° 0,085 = 3,7 p.C. und bei 175° 0,14 = 6,11 p.C.

Das Salz ist nun weiss und hat alle Eigenschaften des

---

*) Nach Harcourt bildet Na_2O_2 mit Jod die Verbindung Na_2J_2O, welche von Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird.

) Dies. Journ. **103, 278.

***) Ebend. 283.

Digitized by Google

jodsauren Silbers. 100 $AgJO_4$ sind = 5,35 O und 94,65 $AgJO_3$ *).

Normales überjodsaures Ammoniak zersetzt sich unter Detonation in Jod, Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak und Wasser.

Normaler überjodsaurer Strontian zersetzt sich mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei ein Theil der Masse umhergeschleudert wird, giebt Wasser, Sauerstoff und Jod und hinterlässt nach dem Glühen einen bräunlichen Rückstand, der an Wasser SrJ_2 abgiebt, sich in Salpetersäure löst und mit Silbersalz auf Jodsäure und Ueberjodsäure reagirt.

Normale überjodsaure Magnesia hinterlässt Magnesia mit ein wenig Jodmagnesium.

Die zahlreiche Classe der *halb-überjodsauren Salze* verhält sich zum Theil ganz eigenthümlich und erregt dadurch ein besonderes Interesse.

Das *Silbersalz*, $Ag_4J_2O_9$, verwandelt sich beim Schmelzen zuerst in jodsaures Silber und Silber**) und jenes zuletzt in Jodsilber,

$$Ag_4J_2O_9 = Ag_4J_2O_6 = \begin{cases} 2AgJO_3 \\ 2Ag \end{cases},$$

$$Ag_4J_2O_6 = Ag_4J_2 = \begin{cases} 2AgJ \\ 2Ag \end{cases}.$$

Es tritt also zuerst $^1/_3$ des Sauerstoffs, sodann der Rest aus.

Das *Kaliumsalz*, $K_4J_2O_9$, verliert $^8/_9$ des Sauerstoffs, und der Rückstand K_4J_2O giebt mit Wasser eine stark alkalische Auflösung, welche Kohlensäure anzieht, ist also $2KJ,K_2O$ oder ein Oxyjodür $K_4\begin{cases} J_2 \\ O \end{cases}$.

Das *Natriumsalz*, $Na_4J_2O_9$, welches bei 200° wasserfrei wird, verliert schon unter 300° Sauerstoff, und es lässt sich die Bildung von jodsaurem Natron durch Baryt- und Silbersalze nachweisen. Erhitzt man stärker, so sintert es stark oder schmilzt unter fernerer Sauerstoffentwickelung und der

*) Fernlund beobachtete an dem orangefarbigen Silbersalze bei 140° einen Verlust von 6 p.C. und schloss daraus, es enthalte 1 Mol. aq. (Dies. Journ. **100**, 65).

**) Dies. Journ. a. a. O. 281.

Digitized by Google

Rückstand ist $Na_4J_2O_3$, so dass also $^2/_3$ des Sauerstoffs fortgegangen sind. Diese Thatsache wurde von Magnus und Ammermüller zuerst beobachtet, welche fanden, dass man den Rückstand nur durch sehr starkes Glühen in Na_4J_2O verwandeln kann.

100 Th. $Na_4J_2O_9 + 3aq$ müssen 72,42 $Na_4J_2O_3$ geben und 27,58 = 17,65 Sauerstoff verlieren. Die Entdecker erhielten 17,89 Sauerstoff und auch Langlois bekam 72,84 p.C. Rückstand.

Meine Versuche, theils in Glasgefässen, theils in Porcellantiegeln ausgeführt, haben 72,02, 72,16, 74,0 p.C. ergeben.

Der Bildung dieses Körpers geht die von jodsaurem Natron voran. Man kann sich also das Perjodat als $\left.\begin{matrix}2NaJO_4\\Na_2O\end{matrix}\right\}$ denken. Das erstere verwandelt sich anfänglich unter Abgabe von 2O in $2NaJO_3$ und dieses tritt mit Na_2O unter fernerem Verlust von 4O zu $Na_4J_2O_3$ zusammen, d. h. es wird zu NaJ, und sein Sauerstoff verwandelt Na_2O in Na_2O_3.

Die Natur dieses Rückstandes ist bisher nur vermuthet worden. Die Entdecker fanden, dass er an der Luft Wasser anzieht, wobei Jod frei wird, dass er sich in kaltem Wasser sehr schwer auflöst, alkalisch reagirt, dann aber auf Lakmus bleichend wirkt, dass er aber, mit Wasser erhitzt, eine Auflösung giebt, welche jodsaures Natron enthält. Sie stellten die Vermuthung auf, er sei entweder

$$NaJ,Na_3JO_3 \text{ oder } Na_4.J_2O_3,$$

d. h. er enthalte das Salz einer Säure, deren Anhydrid entweder J_2O_3 oder J_2O sein würde.

Ich glaube durch eine Reihe von Versuchen zu einem anderen Schluss auf die Natur des Körpers berechtigt zu sein.

Versetzt man die kalt bereitete Auflösung mit salpetersaurem Silber, so sieht man deutlich die gelbe Färbung von Jodsilber neben einem dunkleren Körper; nach vollständiger Ausfällung hat der Niederschlag eine braune Farbe; Salpetersäure löst ihn mit Hinterlassung von Jodsilber, und die Flüssigkeit giebt, mit Ammoniak neutralisirt, braunes *fünftel-überjodsaures* Silber, welches, in Salpetersäure aufgelöst, beim

Digitized by Google

Verdunsten gelbes $Ag_4J_2O_9 + 3aq$ oder rothes $AgJO_4$ liefert, die durch Wasser in bekannter Art umgewandelt werden.

Es ist also, wie mir scheint, ausser Zweifel, dass der Glührückstand von halb-überjodsaurem Natron, nach der Einwirkung des Wassers wenigstens, sich wie Jodnatrium und ein *fünftel-überjodsaures Natron* verhält, d. h. dass

$$Na_4J_2O_9 = Na_8J_4O_{18} = \begin{cases} 3NaJ \\ Na_5JO_6 \end{cases}$$

ist.

Unter dieser Annahme müssen 100 Th. des Körpers = 186,3 eines Gemenges = 89,5 AgJ und 97,8 Ag_5JO_6 geben. Und wird dieses Gemenge durch Schmelzen in Ag_8J_4 verwandelt, so muss dies = 174,1 sein.

Nun habe ich in der That von 100 Th. des Glührückstandes 184,6 Silberniederschlag erhalten und durch Schmelzen reducirte er sich auf 172,5 und ein andermal auf 172,1 Th.

Diese Deutung wird durch das Verhalten der Auflösung des Glührückstandes gegen Barytsalze bestätigt.

Salpetersaurer Baryt bringt einen starken Niederschlag hervor, der alle Reactionen von basisch überjodsaurem Baryt zeigt; das barythaltige Filtrat giebt mit Silbersalzen reines Jodsilber.

Hiernach ist der Körper

$$Na_4J_2O_9 = 3NaJ, Na_5JO_6.$$

4Na	92	23,35	Na	8,76	57,11
2J	254	64,47	J	48,35	
9O	48	12,18	Na	14,59	42,89
	394	100,00	Na	16,12	
			O	12,18	

Behandelt man das Pulver in einem verschlossenen Gefäss mit wasserfreiem Alkohol, so löst sich viel Jodnatrium auf. Als der mit Wasser verdünnte Auszug mit Silbersalz versetzt wurde, fiel AgJ nieder, entsprechend 53,27 J oder 9,65 Na = 62,9 NaJ, so wie ein wenig Ag_2O = 1,98 Na_2O. Der in Alkohol unlösliche Theil war also im Wesentlichen Na_5JO_6. Er löste sich in Wasser nicht ganz klar auf und beim Verdunsten schied sich eine gewisse Menge $Na_4J_2O_9$

Digitized by Google

+ 3aq aus, während die Flüssigkeit jodsaures und kohlensaures Natron enthielt.

Wenn nun auch der durch Erhitzen von überjodsaurem Natron entstehende Körper als Jodnatrium und fünftelüberjodsaures Natron aufgefasst werden kann, so hat es doch etwas Widerstrebendes, die Gegenwart eines in der Hitze (Glühhitze) beständigen Perjodats anzunehmen, und es könnte wohl sein, dass jene Salze lediglich Producte einer Umsetzung bei Gegenwart von Wasser wären, die Substanz $Na_4J_2O_3$ aber eine Verbindung von Jodnatrium mit einem Natriumsuperoxyd,

$$2NaJ + Na_2O_3,$$

welches letztere mit $^1/_4$ des Jodnatriums zu der Atomgruppe Na_5JO_6 zusammentritt,

$$Na_4O_6 + NaJ = Na_5JO_6 \text{ *).}$$

Ich erinnere daran, dass auch Jodbaryum und Baryumsuperoxyd in dieser Art aufeinander wirken, wie ich durch besondere Versuche gezeigt habe.

Dass die wässerige Auflösung von $Na_4J_2O_3$ vorübergehend Bleichkraft besitzt, schreibe ich dem activen Sauerstoff von Na_2O_3 zu. Dass alle Säuren Jod abscheiden, erklärt sich leicht. Auch ich habe gefunden, dass sie nach dem Erhitzen viel jodsaures Natron enthält, welches daraus krystallisiren kann, und erblicke darin nur noch einen weiteren Beweis für die Ansicht, dass in ihr das Perjodat nicht präexistirt.

Die Zersetzung des überjodsauren Natrons und die Bildung des sauerstoffhaltigen Rückstandes erfolgt ohne Jodverlust. Das *halbüberjodsaure Lithion,* $Li_4J_2O_9 + 3aq$, verliert unter gleichen Umständen einen Theil Jod und hinterlässt einen in Wasser fast unlöslichen Körper, der die Zusammensetzung Li_5JO_6 hat und der alle Reactionen eines überjodsauren Salzes zeigt. Auch er kann als $LiJ + 2Li_2O_3$ be-

*) Der aus jodsaurem oder *normalem* überjodsauren Natron entstehende Körper $Na_4J_3O_2 = 3NaJ + NaO_2$ (oder $Na_4J_3O = 3NaJ + NaO$) hat, wie wir sahen, nicht die Eigenschaft, mit Wasser überjodsaures Salz zu bilden.

Digitized by Google

trachtet werden, die in Auflösung sich zu dem Fünftel-Perjodat umsetzen *).

Verhalten des jodsauren Baryts (Strontians, Kalks) und des überjodsauren Baryts beim Glühen.

Jodsaurer Baryt.

Schon vor langer Zeit habe ich bewiesen **), dass dieses Salz, das Strontium- und Calciumsalz beim Erhitzen Jod und Sauerstoff geben und Rückstände lassen, welche die Zusammensetzung $\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$ haben, d. h. dass $^4/_5$ des Jods und $^3/_5$ des Sauerstoffs frei werden. Die Salze wurden in Porcellanröhren in starkem Kohlenfeuer geglüht und die meisten Versuche mit dem Barytsalze angestellt.

Der gelbliche Glührückstand $Ba_5J_2O_{12}$ wird durch Wasser weiss; es löst sich dabei eine sehr kleine Menge Jodbaryum, aber kein Baryt auf. Durch Chlorwasserstoffsäure wird er unter starker Chlorentwickelung mit gelber Farbe aufgelöst; in verdünnter Salpetersäure aber erfolgt ohne Gasentwickelung eine ungefärbte Auflösung. Sättigt man die Säure grossentheils durch Ammoniak, so schlagen Silbersalze *braunschwarzes fünftelüberjodsaures Silber*, Ag_5JO_6, nieder. Uebersättigt man aber die salpetersaure Auflösung mit Ammoniak, so entsteht ein starker sehr voluminöser Niederschlag von basisch überjodsaurem Baryt, während das Filtrat Baryt enthält.

Ich habe damals die Ansicht gehabt, der Glührückstand des jodsauren Baryts sei *fünftel überjodsaurer Baryt,* $Ba_5J_2O_{12}$, entsprechend seinen Reactionen. Allein immer hatte die Bildung und Erhaltung eines Perjodats in so hohen Temperaturen etwas Unwahrscheinliches und konnte mit der vorübergehenden Bildung des Kalium-Perchlorats aus chlorsaurem Kali nicht wohl verglichen werden. Aus diesem Grunde hob ich schon damals eine zweite Ansicht über die Natur des Glührückstandes hervor, die nämlich, dass er aus *Jodbaryum und einem Baryumsuperoxyd,* BaO_3, bestehe,

$$Ba_5J_2O_{12} = BaJ_2 + 4BaO_3,$$

*) Dies. Journ. a. a. O.

**) Ann. d. Phys. u. Chem. 44, 577.

Digitized by Google

und ich zeigte, dass ein Gemenge von BaJ_2 mit dem gewöhnlichen BaO_2 zwar nicht an und für sich, wohl aber nach vorgängigem schwachen Glühen die Eigenschaften jener Glührückstände besitzt, in salpetersaurer Auflösung sich wie überjodsaurer Baryt zu verhalten.

$$BaJ_2 + 8BaO_2 = 4BaO,Ba_5J_2O_{12}.$$

Nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen ist es heute nicht mehr zweifelhaft, dass diese Ansicht die allein annehmbare ist, dass beim Glühen von jodsaurem Baryt etc. Jodbaryum und ein Trioxyd, BaO_3, entstehen und dass beide auf nassem Wege sich zu fünftel überjodsaurem Baryt umsetzen.

Ueberjodsaurer Baryt.

Das wasserhaltige Halb-Perjodat, $Ba_2J_2O_9$, welches bei 240° wasserfrei wird, verliert in höherer Temperatur zuerst einen Theil Sauerstoff, während eine gewisse Menge jodsaurer Baryt entsteht, der beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ungelöst bleibt. Bei weiterem stärkeren Erhitzen tritt neben dem Sauerstoff viel freies Jod auf und nach längerem Glühen bleibt ein Rückstand, welcher dem aus jodsaurem Baryt ganz gleich ist, $Ba_5J_2O_{12}$.

Ganz ebenso verhält sich das durch Ammoniak gefällte Zweifünftel-Perjodat*).

Man sieht also, dass die Perjodate von Ba (Sr, Ca) und von Li sich vollkommen analog in der Hitze verhalten.

$$Li_4J_2O_9 = Li_5JO_6 = LiJ,2Li_2O_3.$$
$$Ba_2J_2O_9 = Ba_5J_2O_{12} = BaJ_2,4BaO_3.$$

Verhalten des Jods zu Baryt und Baryumsuperoxyd.

Gay-Lussac sagt, Baryt gebe in Joddämpfen Jodbaryt, welcher in starker Hitze das Jod wieder verliere.

Da die Einwirkung des Jods auf den Baryt seitdem niemals untersucht zu sein scheint und die Natur des Products wohl der Erforschung werth ist, so habe ich den Versuch wiederholt, allein ich muss gestehen, dass es mir unmöglich war, reinen Baryt anzuwenden. Zwar führt der Glührück-

*) Dies. Journ. 104, 435.

Digitized by Google

stand des Nitrats (in Porcellanretorten), jene graue poröse Masse, den Namen Baryt, ist aber wohl niemals genauer untersucht worden. Ich habe wenigstens in zwei zu ganz verschiedenen Zeiten dargestellten Proben eines solchen Aetzbaryts, der nur Spuren von Si und Al enthielt, 86,26 und 86,36 p.C. Ba anstatt 89,54 gefunden, eine Constanz, welche nicht sowohl an ein Gemenge von BaO und BaO_2 als vielmehr an eine feste Verbindung $Ba_3O_4 = 2BaO + BaO_2$ oder $BaO + Ba_2O_3$ denken lässt, die 86,5 p.C. Ba enthalten muss.

Da wiederholtes Glühen den Ba-Gehalt nicht erhöhte, so weiss ich in der That kein Mittel, reinen Baryt zu erhalten und habe die Versuche mit Ba_3O_4 angestellt.

Mengt man das Pulver mit überschüssigem Jod und erhitzt die Mischung gelinde in einen langhalsigen Kolben, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die Masse schmilzt, kocht, es entweicht viel Jod, und wenn man dann die Hitze verstärkt und das freie Jod forttreibt, so bleibt eine zusammenhängende gelbliche Masse.

Wird diese mit Wasser behandelt, so wird sie weiss; der alkalische Auszug enthält H_2BaO_2 und Ba_2J; der unlösliche Theil aber löst sich in Salpetersäure (unter schwacher Gelbfärbung) auf, und diese Auflösung verhält sich wie der Glührückstand von jodsaurem oder überjodsaurem Baryt, wie $Ba_5J_2O_{12}$, was sein Verhalten zu Silbersalzen, zu Ammoniak etc., d. h. die Gegenwart der Ueberjodsäure, betrifft.

100 Th. Ba_3O_4 lieferten:

I.	II.	III.
147,1	151,7	151,2

100 Th. des Products enthalten:

		I.	II.	III.
nach directer Analyse:	Ba	57,44	57,39	56,86
	J	30,68		33,51
nach der Synthese berechnet:	Ba	58,6	56,8	57,0
	J	32,0	34,1	33,8

Hieraus folgt als einfachste Annahme, dass es

$$Ba_2J_2O_4$$

ist.

Digitized by Google

3Ba	411	56,38
2J	254	34,84
4O	64	8,78
	729	100,00

100 Ba_3O_4 = 153,5.

Es wurde dann in dem wässerigen Auszuge die Menge des Jods im Jodbaryum durch Silbersalz bestimmt.

	I.	II.	III.
Jod	25,5	26,35	26,3
= BaJ_2	39,66	40,56	40,5

Dies ist $^3/_4$ des gesammten Jodgehalts, so das die Reaction des Wassers auf das $Ba_3J_2O_4$ durch die Gleichung

$$4Ba_3J_2O_4 = \begin{cases} 4BaO \\ 3BaJ_2 \\ Ba_5J_2O_{12} \end{cases}$$

bezeichnet wird, wonach erhalten werden muss

Ba	18,81	21,00 BaO	Im Wasserauszug.
O	2,19		
Ba	14,09	40,22 BaJ_2	
J	26,13		
Ba	23,49	38,78 $Ba_5J_2O_{12}$ als Rückstand.	
J	8,71		
O	6,58		
	100,00		

Um das Verhalten des Jods zu *Baryumsuperoxyd*, BaO_2, kennen zu lernen, wurde letzterer aus dem Ba_3O_4 in einem Sauerstoffstrom dargestellt. Es enthielt 80,28 p.C. Ba (berechnet 81,06), war also als BaO_2 zu betrachten.

Die Erscheinungen waren ganz dieselben wie vorher, es wird kein Sauerstoff frei; 100 Th. BaO_2 gaben einmal 139, ein anderes Mal 138,9, ein drittes Mal 142,6 Th. des Products und das Verhalten desselben gegen Wasser etc. stimmte ebenso vollständig mit dem zuvor beschriebenen überein.

Die Menge der Jodverbindung und das ausserdem ermittelte Verhältniss von Ba und J berechtigen zu der Annahme, sie sei

$$Ba_2JO_4 = 2BaO_2 + J.$$

Digitized by Google

			Gef. I.	Gef. II.
2Ba	274	58,92	56,9 (57,76)	58,05 (56,3)
J	127	27,31		26,36
4O	64	13,77		
	465	100,00		

Das Verhalten zum Wasser drückt die Gleichung aus:

$$16Ba_2JO_4 = \begin{cases} 4BaO \\ 3BaJ_2 \\ 5Ba_5J_2O_{12} \end{cases}$$

BaO	8,2
BaJ_2	15,8
$Ba_5J_2O_{12}$	76,0
	100,0

Der directe Versuch gab 19,3 p.C. Jodbaryum.

Die aus der Wirkung des Jods auf Ba_3O_4 und auf BaO_2 entstehenden Körper $Ba_3J_2O_4$ und Ba_2JO_4 darf man gewiss nicht als Verbindungen der Oxyde mit Jod betrachten, sondern als

$$BaJ_2 + Ba_2O_4 \text{ und } BaJ_2 + Ba_3O_8,$$

oder vielleicht als

$$BaJ_2 + \begin{cases} BaO_3 \\ BaO \end{cases} \text{ und } BaJ_2 + \begin{cases} 2BaO_3 \\ BaO_2 \end{cases}$$

und annehmen, dass das Wasser darauf ebenso einwirke, wie auf das zuvor erhitzte Gemenge von BaJ_2 und BaO_2, d. h. dass BaJ_2 auf $4BaO_3$ einwirkt und $Ba_5J_2O_{12}$ erzeugt.

Es ist bemerkenswerth, dass reiner *Kalk* unter gleichen Umständen nur sehr wenig Jod aufnimmt (100 CaO = 102,9 bis 103,1 des Products).

LIV.

Ueber Bildung und einige Reactionen der Perjodate.

Von

J. Philipp.

(Ann. d. Phys. u. Chem. 137, 319.)

Bei Gelegenheit der Arbeiten des Hrn. Prof. Rammelsberg über die Perjodate habe ich einige Versuche unternom-

Digitized by Google

men, in der Absicht, die Vorgänge bei der Bildung der Perjodate aus den Jodaten mittelst Chlor näher kennen zu lernen, da ich wiederholt die Beobachtung gemacht hatte, dass niemals die theoretische Ausbeute erzielt werden konnte. Die Bildung des normalen Kaliumperjodats wird gewöhnlich durch folgende Gleichung:

$$KJO_3 + 2KHO + Cl_2 = KJO_4 + 2KCl + H_2O$$

ausgedrückt. Darnach müsste 1 Mol. Kaliumjodat genau 1 Mol. Perjodat liefern, d. i. 100 Th. von jenem, 107 Th. von diesem Salze, und es dürfte ausserdem nur noch Chlorkalium in der Flüssigkeit enthalten sein. Dies Resultat lässt sich jedoch nicht erreichen. Es bildet sich stets Kaliumchlorat und selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali findet sich stets in den Krystallanschüssen noch eine gewisse Menge von Jodat. Herr Prof. Rammelsberg fand, dass in einem solchen Falle nur etwa 64 p.C. des Jodats in Perjodat verwandelt wurden, was etwa $^4/_7$ der berechneten Menge entspricht. Bei mehreren Versuchen, die ich selbst nach dieser Richtung anstellte, fand ich, als ich genau 2 Mol. Kali anwandte, nur etwa 48 p.C. und bei Anwendung von 3 Mol. Kali etwa 62 p.C. der theoretischen Ausbeute. Besonders aber erhielt ich bei der Darstellung des fast unlöslichen basischen Natriumperjodats bedeutend unter einander abweichende Resultate, so dass zwar bei Darstellung grösserer Mengen nahezu die theoretische Ausbeute, bei der kleinerer Mengen aber häufig kaum der vierte Theil erhalten wurde. Dies veranlasste mich, die gegenseitige Wirkung der Körper, die hier auftreten, näher zu studiren, wobei ich mein Augenmerk auch auf einige Reactionen der Perjodate, die sich unmittelbar anschliessen, richtete.

Wirkung von Chlor und Jod auf die neutralen Perjodate der Alkalimetalle.

Chlor wirkt auf die Lösungen der neutralen Perjodate weder in der Kälte noch bei Siedhitze ein, was sich schon aus der Darstellungsmethode derselben ergiebt. Ebensowenig findet eine Einwirkung statt, wenn man Jod mit den Lösungen der neutralen Perjodate kocht. Wenn man dagegen Jod mit

Digitized by Google

diesen Lösungen auf 160° erhitzt, so wird dasselbe zu Jodsäure oxydirt, während die Perjodate zu Jodaten reducirt werden. Eigenthümlich ist es, dass keine Bildung von saurem Jodat, wie man erwarten sollte, stattfand, sondern stets aus den Lösungen zunächst das neutrale Jodat krystallisirte, während die Mutterlauge freie Jodsäure enthielt. Erwähnung verdient ferner bei dieser Gelegenheit, dass die Lösungen der Perjodate, die überhaupt nach den Beobachtungen des Herrn Prof. Rammelsberg 1 Atom Sauerstoff nur locker gebunden enthalten und beim Stehen an der Luft Ozon entwickeln, bei einer Temperatur von 160° und darüber starke Oxydationsmittel sind, so dass Mangan- und Wismuthverbindungen durch sie höher oxydirt werden.

Einwirkung von Chlor und Jod auf die basischen Perjodate der Alkalimetalle.

Von allgemeinerer Bedeutung ist das Verhalten des Chlors und Jods gegen die basischen Perjodate. Wenn man basisches Natriumperjodat mit Wasser kocht und durch die Flüssigkeit während des Siedens Chlor leitet, so erhält man nach einiger Zeit eine Lösung, die neutrales Natriumperjodat, Chlornatrium und chlorsaures Natron enthält. Die Wirkung des Chlors auf das leicht lösliche basische Kaliumperjodat ist ähnlich; es schlägt sich das schwerer lösliche neutrale Salz nieder unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium und Kaliumchlorat. Der Vorgang, den ich bei dem Kaliumsalze genauer verfolgt habe, wird durch die Gleichung:

$$3K_4J_2O_9 + 6Cl = 6KJO_4 + KClO_3 + 5KCl$$

ausgedrückt. Um die Richtigkeit derselben nachzuweisen, wurde in die Lösung von 2,6508 Grm. $K_4J_2O_9 + 9H_2O$ Chlor bis zur Sättigung geleitet und dieselbe behufs Verjagung des freien Chlors anhaltend gekocht. Es schieden sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit 1,3494 KJO_4 aus. Das Filtrat wurde auf 100 C.C. verdünnt und in je 50 C.C. die Menge des überjodsauren Kalis und Chlorkaliums bestimmt. Zur Bestimmung der geringen Menge Ueberjodsäure verfuhr ich nach einer Methode, die ähnlich der von Herrn Rammelsberg in diesem Journal a. a. O. angegebenen ist. Es wurde

Digitized by Google

nämlich der durch Ammoniak und Chlorbaryum entstehende Niederschlag abfiltrirt, mit Jodkalium und sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod, das die achtfache Menge des gesuchten beträgt, nach der Bunsen'schen Methode mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Das Chlorkalium wurde durch Fällung mit Silbernitrat und Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Salpetersäure in Chlorsilber verwandelt. Es wurde auf diese Weise bei mehreren Versuchen 1,4932 Grm. und 1,5291 Grm. KJO_4, ferner bei 4 Versuchen 0,94, 0,968, 1,012 und 1,022 AgCl erhalten. Hieraus berechnet sich das Molekularverhältniss von $K_4J_2O_9 + 9H_2O : KJO_4 = 1 : 1{,}8$ statt $1 : 2$, und das Verhältniss von $K_4J_2O_9 + 9H_2O : AgCl = 1{,}8$ oder $1 : 1{,}9$ statt $1 : 1{,}66$. Die Unterschiede in den berechneten und gefundenen Werthen sind nicht so gross, dass sie nicht die durch die angeführte Gleichung bedingten Verhältnisse erkennen lassen.

Scheinbar eine ganz andere ist die Einwirkung von Jod auf die basischen Perjodate. Basisch überjodsaures Natron, mit Wasser und Jod gekocht (schon in der Kälte findet Einwirkung statt, jedoch nur äusserst langsam), giebt eine Lösung, die nur Natriumjodat und Jodnatrium enthält. Um die Menge des gebildeten Jodats zu erfahren, wurden 0,2562 $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ mit Wasser und Jod gekocht, bis eine farblose Lösung entstand. Dieselbe wurde mit vielem Wasser verdünnt, mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natron ermittelt wurde. Es hatten sich 1,104 Grm. Jod ausgeschieden, deren sechster Theil 0,184 Grm. der Jodsäure angehört. Ebenso ergaben in einem anderen Falle 0,1008 $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ ebenso behandelt 0,069 J (der Jodsäure angehörig). In beiden Fällen ist das Molekularverhältniss von $Na_4J_2O_9 + 3H_2O : NaJO_3$ wie $1 : 3$ und es wird daher die obige Reaction durch die Gleichung:

$$Na_4J_2O_9 + 2J = 3NaJO_3 + NaJ$$

ausgedrückt.

Analog verhält sich Jod gegen das basische Kaliumperjodat, 0,0728 Grm. $K_4J_2O_9 + 9H_2O$ gaben, ebenso wie das

Digitized by Google

Natriumsalz behandelt, 0,0384 J und 0,2646 Grm. $K_4J_2O_9 + 9H_2O$ gaben 0,1441 J. Auch hier ist in beiden Fällen das Molekularverhältniss von $K_4J_2O_9 + 9H_2O : KJO_3 = 1 : 3$. Die Reaction findet also auch bei dem Kaliumsalze nach der entsprechenden Gleichung:

$$K_4J_2O_9 + 2J = 3KJO_3 + KJ$$

statt.

Wenn wir die Gleichungen

$$3R_4J_2O_9 + 3Cl_2 = 6RJO_4 + RClO_3 + 5RCl \text{ und}$$
$$R_4J_2O_9 + J_4 = 3RJO_3 + RJ$$

vergleichen, so ist weder ein Grund für jede einzelne dieser so eigenthümlichen Reactionen ersichtlich, noch lässt sich eine Analogie in dem Verhalten von Chlor und Jod gegen die basischen Perjodate erkennen. Vollkommen klar wird aber das Verhältniss, wenn man den basischen Perjodaten die Formel $RJO_4 + RHO$ giebt. Alsdann wirkt das Chlor, resp. Jod nur auf das Alkali in der bekannten Weise ein und es bilden sich zunächst (z. B. bei dem Kaliumsalze):

$$6KJO_4 + 6KHO + 3Cl_2 = 6KJO_4 + 5KCl + KClO_3 + aq$$
$$6KJO_4 + 6KHO + 3J_2 = 6KJO_4 + 5KJ + KJO_3 + aq.$$

Bei der Einwirkung von Chlor bleibt die Zersetzung in diesem Stadium stehen; bei der Zersetzung durch Jod ist dies nicht möglich, weil Jodkalium und Kaliumperjodat nicht neben einander in Lösung bestehen können, eine Beobachtung, die zuerst von H. Rose gemacht worden ist.

Wenn man nämlich die Lösungen von Kalium- oder Natriumperjodat und Jodkalium mischt, so scheidet sich Jod aus. Nimmt man einen Ueberschuss des überjodsauren Alkalis, so wird sämmtliches Jodkalium zerstört und es bildet sich Jodsäure; nimmt man dagegen einen Ueberschuss von Jodkalium, so ist in der Auflösung immer noch Kaliumperjodat, ferner Kaliumjodat und Jodkalium (in welchem letzteren Jod aufgelöst ist) enthalten. Nach mehrtägigem Stehen wird jedoch die Ueberjodsäure zerstört und es findet sich alsdann nur noch Kaliumjodat und Jodkalium in der Lösung. Die Mengen Jod, die sich hierbei ausscheiden, sind wechselnde. Diese eigenthümliche Reaction erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass die Lösungen der neutralen Per-

Digitized by Google

jodate, wenn sie längere Zeit gestanden haben, stark nach Ozon riechen und sich, wenn auch äusserst langsam, in Jodate verwandeln, es ist jedoch anzunehmen, dass diese Zersetzung bedeutend beschleunigt wird, wenn Körper wie Jodkalium zugleich zugegen sind, die das gebildete Ozon aufnehmen. Hierdurch wird namentlich auch die allmählich eintretende Zersetzung bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodkalium erklärt. Kocht man das Gemenge der Lösungen, so löst sich das etwa ausgeschiedene Jod mit der grössten Leichtigkeit wieder auf und die Flüssigkeit entfärbt sich (bei einem Ueberschuss von Jodkalium bleibt sie schwach gelblich gefärbt). Ebenso findet, wenn man die kochende Lösung eines Perjodats mit der von Jodkalium mischt, keine Jodausscheidung statt; indessen tritt eine glatte Zersetzung ein. Bei einem Ueberschuss von Jodkalium wird sämmtliche Ueberjodsäure und bei einem Ueberschuss von Perjodat sämmtliches Jodkalium zerstört, so dass die Flüssigkeit bei einem bestimmten Verhältniss beider angewandten Salze nur Kaliumjodat enthält.

Es wurden 3,1018 Grm. KJO_4 in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung so lange aus einer Bürette von einer Jodkaliumlösung, die in 500 C.C. 2,2228 Grm. KJ enthielt, zugesetzt, bis die gelbe, sofort wieder verschwindende Färbung sich nicht mehr zeigte; es wurden 170 C.C. gebraucht, die 0,7558 Grm. KJ enthalten.

1,3654 Grm. KJO_4 ebenso behandelt, erforderten 21 C.C. einer Jodkaliumlösung, die in 500 C.C. 7,5364 Grm. KJ enthielt, also: 0,3165 KJ.

2,0508 Grm. KJO_4 mit derselben Jodkaliumlösung behandelt, erforderten 32,8 C.C. derselben. In allen drei Fällen ist das Molekularverhältniss des KJO_4 zum KJ wie 1:3, so dass die Umsetzung von Kaliumperjodat und Jodkalium nach der Gleichung:

$$3KJO_4 + KJ = 4KJO_3$$

vor sich geht*).

*) Ebenso verbinden sich Kaliumperjodat und Jodkalium, wenn man sie trocken zusammenreibt und schwach erwärmt, unter Feuererscheinung zu Kaliumjodat. Die überchlorsauren und überjodsauren

Digitized by Google

Bei der Einwirkung des Jods auf basisches Kaliumperjodat muss also das gebildete Jodkalium auf das Perjodat einwirken und es ergiebt sich alsdann, da $6KJO_4$ und $2KJ$ sich zu $8KJO_3$ umsetzen:

$$6KJO_4 + 6KHO + 3J_2 = 9KJO_3 + 3KJ \text{ oder}$$
$$2(KJO_4 + KHO) + J_2 = 3KJO_3 + KJ.$$

Auf diese Weise erklärt sich einfach das scheinbar so verschiedene Verhalten von Chlor und Jod gegen die basischen Perjodate.

Folgerungen für die Bildung der Perjodate.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen der Perjodate geben einigen Anhalt zur Erklärung der bei der Bildung der Perjodate beobachteten Erscheinungen.

Zunächst wird durch die Einwirkung des Chlors auf das basische Natriumperjodat der Umstand erklärt, dass bei der Darstellung derselben in vielen Fällen eine so geringe Ausbeute erzielt worden. Es ergiebt sich daraus die Regel, dass man einen Ueberschuss von Chlor vermeiden oder, wenn dieser vorhanden ist, aus dem Filtrat durch Kochen mit kaustischem Natron den Rest des Perjodats ausfällen muss. Da die Umwandlung des basischen Perjodats in lösliches neutrales nur ziemlich langsam und schwierig vor sich geht, wird bei der Darstellung im Grossen die Gränze auch ohne

---

Salze können nicht nach derselben Methode dargestellt werden. Das Kaliumperchlorat kann man nicht nach der zur Darstellung des Kaliumperjodats benutzten Methode erhalten, weil der bei der Einwirkung von Chlor auf KHO freiwerdende Sauerstoff, der sowohl mit Chlorkalium als mit Kaliumchlorat in Berührung kommt, jedenfalls zunächst das erstere oxydiren würde. Aus demselben Grunde kann auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von KJO_3 und KHO kein Perjodat entstehen. Andererseits ist der Grund, warum man durch Glühen der Jodate der Alkalimetalle keine Perjodate erhält, entweder in der leichten Zersetzbarkeit der letzteren bei höheren Temperaturen oder in der obigen Reaction zu suchen (welche beiden Eigenschaften der Perjodate sich wohl auf dieselbe Quelle zurückführen lassen). Die Perbromate lassen sich weder auf trocknem, noch auf nassem Wege nach einer der für die Darstellung der Perjodate oder Perchlorate benutzten Methoden erhalten, weil sich hier wahrscheinlich die angeführten Gründe für die Nichtanwendbarkeit der einen oder andern Methode combiniren.

Digitized by Google

besondere Vorsichtsmaassregeln leichter erreicht werden, als bei der kleinerer Mengen, wie das sich auch bei den angestellten Versuchen ergeben hat.

Während man bei der Darstellung des Natriumperjodats daher stets mit Leichtigkeit das basische Salz erhält, bildet sich bekanntlich bei der des Kaliumsalzes stets das neutrale. Als einziger Grund für dies abweichende Verhalten wird die verschiedenartige Löslichkeit der Perjodate der Alkalimetalle angegeben. Es findet jedoch wohl eine umfassendere Erklärung in der Annahme, dass sich auch bei der Bildung des Kaliumsalzes zunächst das basische Salz bildet, das erst durch einen Ueberschuss von Chlor nach der oben angeführten Gleichung in das neutrale verwandelt wird. In diesem Falle würde das neutrale Kaliumperjodat nach folgenden Gleichungen gebildet werden:

1) $KJO_3 + 3KHO + Cl_2 = (KJO_4 + KHO) + 2KCl + H_2O$

und im zweiten Stadium:

$6(KJO_4 + KHO) + 3Cl_2 = 6KJO_4 + KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$

Combiniren wir diese beiden Gleichungen, so erhalten wir folgende ziemlich complicirte Bildungsgleichung des neutralen Kaliumperjodats:

$$6KJO_3 + 18KHO + 18Cl = 6KJO_4 + KClO_3 + 17KCl + 9H_2O.$$

Während nach der früher angeführten Gleichung

$$KJO_3 + 2KHO + Cl_2 = KJO_4 + 2KCl + aq$$

auf 1 Mol. KJO_3 nur 2 Mol. KHO nothwendig sind, damit es vollständig in KJO_4 verwandelt werde, erfordert diese Gleichung 3 Mol. KHO und es können, wenn 2 Mol. angewandt werden, nur $^2/_3$ des Jodats in Perjodat verwandelt werden.

Um die Richtigkeit dieser Betrachtung zu prüfen, wurde zunächst die Nothwendigkeit der Anwesenheit von freiem Kali überhaupt constatirt. Wenn man in eine Auflösung von Kaliumjodat ohne Zusatz von freiem Kali Chlor leitet, so bildet sich zwar etwas Perjodat, jedoch nur äusserst wenig, so dass nach einer Bestimmung, die Herr Prof. Rammelsberg ausführte, nur etwa 3,6 p.C. des Jodats in Perjodat verwandelt wurden.

Es wurden ferner verschiedene Mengen Kaliumjodat mit

Digitized by Google

2 oder 3 Mol. Kali versetzt und durch die Lösung bei Siedehitze Chlor im Ueberschuss geleitet. Die Lösungen wurden alsdann, um das freie Chlor zu entfernen, im Wasserbade zur Trockniss eingedampft. Die Masse, mit kaltem Wasser behandelt, liess Kaliumperjodat zurück, das gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde, nachdem es durch Abdampfen auf ein geringes Volumen gebracht worden, durch Kochen mit kaustischem Natron basisches Natriumperjodat gefällt.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden nahezu immer dieselben Wassermengen genommen. Es ergab sich folgendes: 2,235 KJO_3 mit 14 C.C. KHO (1 C.C. = 0,125 KHO), d. i. 3 Mol. vermischt und auf die eben angeführte Weise behandelt, gaben 1,4286 KJO_4 und 0,0713 $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$. Daraus berechnen sich 1,4889 Grm. KJO_4 etwa 62 p.C. der theoretischen Ausbeute.

1,7138 Grm. KJO_3 mit 7,1 C.C. derselben Kalilösung (2 Mol.) vermischt, ergaben 0,7026 KJO_4 und 0,2084 Grm. $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$. Dies giebt zusammen 0,8873 Grm. KJO_4 = 48 p.C. der theoretischen Ausbeute.

Man sieht, dass im zweiten Falle bei Anwendung von nur 2 Mol. KHO, der Annahme entsprechend, bedeutend weniger Perjodat als bei Anwendung von 3 Mol. KHO erhalten wurde. Es bleibt jedoch noch immer unerklärt, warum selbst bei einem grösseren Ueberschusse von Kali eine so verhältnissmässig geringe Ausbeute erhalten wurde.

Die Annahme, dass 3 Mol. Kali nothwendig sind zur Ueberführung des Kaliumjodats in Perjodat, wird bestätigt durch das beständige Auftreten von Kaliumchlorat (selbst wenn man nur eine geringe Menge Kali genommen hat). Sie erklärt ferner wenigstens zum Theil die geringe Ausbeute an Perjodat in den Fällen, wo man nur 2 Mol. Kali genommen hat und führt die scheinbar so verschiedenen Vorgänge bei der Bildung der Perjodate des Kaliums und Natriums auf ein und dieselbe Ursache zurück. Es werden in beiden Fällen zunächst die basischen Salze gebildet und erst durch weitere Einwirkung des Chlors und zwar in beiden Fällen die normalen. Selbstverständlich geht die Ueberführung des leicht löslichen basischen Kaliumperjodats in normales schwerer

Digitized by Google

lösliches mit der grössten Leichtigkeit vor sich, während zur Umwandlung des basischen Natriumperjodats in neutrales wegen seiner Schwerlöslichkeit anhaltendes Durchleiten von Chlor und Siedhitze erforderlich ist, so dass die Zersetzung im ersten Falle bis zum zweiten Stadium vordringt, während sie im zweiten Falle gern im ersten Stadium stehen bleibt.

LV.

Ueber die Chrysophansäure.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1869.)

Im Sommer des Jahres 1843 habe ich in Gemeinschaft mit Heldt in Liebig's Laboratorium einige Flechten untersucht. Unter diesen befand sich auch die *Parmelia parietina*. Die gelbe krystallisirte daraus dargestellte Substanz erhielt den Namen Chrysophansäure. Im Winter desselben Jahres fanden Schlossberger und Döpping im Laboratorium zu Giessen die Chrysophansäure in der Rharbarber. Im Jahre 1856 stellten Warren de la Rue und Hugo Müller die Chrysophansäure aus dem Absatze dar, der sich in Rhabarbertinctur beim Stehen gebildet hatte und fanden ausser den Bestandtheilen, welche Schlossberger und Döpping in der Rhabarber nachgewiesen hatten, eine krystallisirte Substanz, die sie Emodin nannten. Im Jahre 1858 hat v. Thann die Identität des Rumicin (aus *Rumex obtusifolius*) mit Chrysophansäure nachgewiesen. Grothe fand 1860 Chrysophansäure in *Rheum pyramidale* und 5 Rumexarten.

Im Jahre 1861 machte Fr. Pilz in meinem Laboratorium Versuche über das Verhalten der Chrysophansäure zu Chloracetyl. Im Jahre 1862 machten Warren de la Rue und Hugo Müller gleichfalls Versuche über die Einwirkung von Chloracetyl, so wie auch von Chlorbenzoyl und Salpetersäure auf Chrysophansäure.

Digitized by Google

Abgesehen von einer Notiz über eine einfachere Darstellungsweise der Chrysophansäure aus Flechten und Rhabarber (1854) von mir und einer Abhandlung von Prof. C. D. Schroff in dem Wochenblatte der k. k. Gesellschaft der Aerzte in Wien: „Ueber die wirksamen Bestandtheile der Rhabarber" wurden keine Untersuchungen über Chrysophansäure veröffentlicht.

In einem Vortrage: „Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe", gehalten in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, am 11. Mai 1868, geben die Herren Graebe und Liebermann an, dass sie durch Erhitzen von Chrysophansäure mit Zinkstaub Anthracen erhalten haben und knüpfen daran eine Reihe von Bemerkungen, auf die ich alsbald näher eingehen werde.

Bei der Analyse der Chrysophansäure hatten ich und Heldt, Schlossberger und Döpping und Pilz folgende Zahlen erhalten:

	F. R. und Heldt		Schlossb. u. D.	Pilz
C	67,90	68,09	68,12	68,00
H	4,57	4,60	4,24	4,51

Die von mir aufgestellte Formel der Chrysophansäure $C_{16}H_8O_3$ verlangt:

C	68,18
H	4,55

Gerhardt stellte die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ als wahrscheinlich richtiger für die Chrysophansäure auf, sie verlangt:

C	69,42
H	4,12

Das Material zu den oben angeführten Analysen war bei 100° C. getrocknet.

v. Thann erhielt bei der Analyse der aus *Rumex obtusifolius* dargestellten, bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure

C	69,59	69,64
H	4,36	4,59

Ich habe vor Kurzem Chrysophansäure, dargestellt aus *Parmelia parietina*, bei 100° C. getrocknet (durch 4 Stunden in einem Strom von Kohlensäure) analysirt.

I. 0,119 gaben 0,2963 Kohlensäure und 0,0497 Wasser.

Digitized by Google

Chrysophansäure aus Rhabarber bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab folgende Zahlen:

II. 0,1675 gaben 0,419 Kohlensäure und 0,0684 Wasser.

III. 0,1661 gaben 0,4155 Kohlensäure und 0,0644 Wasser.

Die Substanz zu dieser Analyse war bei 105° C. getrocknet. In 100 Th.:

	I.	II.	III.
C	67,91	68,22	68,22
H	4,64	4,54	4,31

Wir haben somit, wenn wir die Analysen v. Thann's weglassen, 6 Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, ausgeführt von verschiedenen Chemikern zu verschiedenen Zeiten, mit Material aus verschiedenen Pflanzen, und nach verschiedenen Methoden analysirt und dabei in vollkommener Uebereinstimmung unter einander, mit Ausnahme der geringeren Wasserstoffmenge bei der Analyse von Schlossberger und Döpping.

Dieser Mindergehalt rührt aber ganz sicher von nichts anderem her als von dem Mischen der Substanz mit über 100° C. erwärmtem chromsauren Blei.

Die Zahlen, welche v. Thann erhalten hat, stimmen ganz zufällig mit den Zahlen nahe überein, welche die Formel von Gerhardt verlangt. Die analysirte Substanz war, wie v. Thann selbst angiebt, unrein.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure entspricht somit nicht der Formel Gerhardt's.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure wird durch die Formel $C_{56}H_{42}O_{17}$ ausgedrückt.

Die bei 100° C. getrocknete Chrysophansäure enthält Krystallwasser, welches erst bei einer zwischen 110 und 115° C. liegenden Temperatur weggeht. $C_{56}H_{42}O_{17}$ muss daher geschrieben werden $4(C_{14}H_{10}O_4) + H_2O$. Dass sich die Sache so verhält, habe ich durch den Versuch bestätigt.

Chrysophansäure, die zur Analyse II gedient hatte, wurde im Kohlensäurestrom 4 Stunden bei einer zwischen 110 und 115° C. schwankenden Temperatur erhalten.

Digitized by Google

0,1798 gaben 0,456 Kohlensäure und 0,0706 Wasser oder in 100 Th.:

C	69,17
H	4,36

Der bei 115° C. getrockneten Säure kommt die Formel zu, die Gerhardt aufgestellt hat.

Die Vermuthung von v. Thann, dass die Methode der Verbrennung die Ursache der Nicht-Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den nach Gerhardt's Formel berechneten sei, ist nicht begründet.

Graebe und Liebermann geben an, bei den Analysen der Chrysophansäure 4,0 und 4,1 p.C. Wasserstoff gefunden zu haben. Wieviel sie Kohlenstoff erhalten haben, ist nicht gesagt. Da sie ferner nicht mittheilen, bei welcher Temperatur die Substanz getrocknet war, die sie analysirten, da sie zwar sagen, dass die Chrysophansäure schwer zu reinigen sei, aber nicht angeben, wie sie gereinigt wurde, so kann hier auf diese Zahlen weiter kein Werth gelegt werden.

Aus allen bis jetzt gemachten Analysen geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass die von Graebe und Liebermann aufgestellte Formel $C_{14}H_8O_4$ nicht der Ausdruck der Zusammensetzung der Chrysophansäure ist, sie verlangt:

C	70,00
H	3,33
O	26,67

Wie Warren de la Rue und Müller angeben, ist das Emodin ein Begleiter der Chrysophansäure in der Rhabarber. Die Zusammensetzung des Emodin wurde von ihnen der Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ entsprechend gefunden, welche in 100 Th.

C	66,85
H	4,18
O	28,97

verlangt.

Ob die Chrysophansäure, welche Graebe und Liebermann analysirten, frei von Emodin war, ist nicht zu ersehen aus dem, was in dem Sitzungsberichte der Berliner chemischen Gesellschaft gedruckt ist. Die Trennung des Emodin von der Chrysophansäure durch öfteres Umkrystallisiren aus Wein-

Digitized by Google

geist oder Essigsäure u. s. w. führt nur nach sehr ofter Wiederholung zum Ziel.

Ich habe folgende Trennungsmethode zweckmässig befunden. Sogenanntes Rhein von Dr. Marquardt aus Bonn bezogen, ein Gemenge von Chrysophansäure, Emodin und etwas amorphen, anderweitigen Substanzen wurde mit 80 p.C. Alkohol enthaltendem Weingeist zu einem Brei vertheilt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen entfernt. Die Masse wurde hierauf mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Essigsäurehydrat und Wasser zum Sieden erhitzt, nachdem sie in der Flüssigkeit zu dünnem Brei vertheilt worden war. Die Flüssigkeit wurde noch warm von der Substanz, die ungelöst blieb, abfiltrirt und abgepresst und letztere mit siedender Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, worin sich von der Chrysophansäure nicht mehr löst als in heissem Wasser. Die Flüssigkeit ist blutroth gefärbt, sie wird heiss durch ein Filter von der Chrysophansäure getrennt und diese mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Durch Auflösen in siedendem 90procentigen Weingeist und Erkaltenlassen der siedend filtrirten Lösung erhält man die Chrysophansäure rein. Die blutrothe abfiltrirte Lösung wird nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch das Emodin gefällt wird. Man wäscht die gelben Flocken mit Wasser, löst sie in siedendem Weingeist und setzt heisses Wasser der weingeistigen filtrirten Lösung zu, bis sich eine leichte Trübung zeigt. Beim Erkalten krystallisirt das Emodin heraus. Die Krystalle sind orange gefärbt.

Die bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Emodin-Krystalle enthalten noch Wasser.

0,1895 gaben 0,4573 Kohlensäure und 0,0733 Wasser.

In 100 Th.:

C	65,75
H	4,29

Wollte man die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ als die wahre ansehen, so wäre die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz $C_{40}H_{30}O_{13} + {}^1/_4(H_2O)$, was C 66,02, H 4,26 entspricht.

Digitized by Google

Dieser Rest von Wasser geht erst bei einer über 100° C. liegenden Temperatur weg.

Ein bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknetes Emodin gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1641 gaben 0,4009 Kohlensäure und 0,0634 Wasser oder in 100 Th.:

C	66,63
H	4,29
O	29,08

was der Formel $C_{40}H_{30}O_{12}$ entspricht.

Die Substanz, welche sich aus der rothen siedenden Sodalösung beim Erkalten abgesetzt hatte und auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser so lange gewaschen worden war, bis dieses nicht mehr röthlich gefärbt abfloss, blieb auf dem Filter als blassrother schleimiger, das Filter verstopfender Ueberzug zurück, der mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, hochgelbe Farbe annahm und sich nun leicht mit Wasser auswaschen liess. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wurde diese Portion von Emodin rein erhalten.

0,1617 bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,3943 Kohlensäure und 0,0624 Wasser, oder in 100 Th.:

C	66,47
H	4,27
O	29,26

Eine Quantität Emodin wurde, in Weingeist gelöst, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und der Lösung Salzsäure zugesetzt. Es trat keine Spaltung ein. Die Analyse der Substanz gab die Zusammensetzung des unveränderten Emodin.

0,1509 gaben 0,3635 Kohlensäure und 0,056 Wasser oder in 100 Th.:

C	65,70
H	4,12
O	30,18

Die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ ist vielleicht der richtige Ausdruck der Zusammensetzung des Emodin, aber wahrscheinlich ist diese Formel nicht. Es lassen sich viele andere Formeln aufstellen, die ebenso gut zu den Daten der Analysen passen.

Digitized by Google

Da es mir nicht um die Untersuchung aller Bestandtheile der Rhabarber zu thun war, so habe ich mich mit dem Emodin weiter nicht beschäftigt.

Das Emodin löst sich in wässeriger Aetzammoniakflüssigkeit mit blutrother Farbe, die Chrysophansäure nicht. Dieses ungleiche Verhalten beider Körper ist zum Nachweis von Emodin in der Chrysophansäure, nicht aber zur Trennung beider Stoffe mit Vortheil anwendbar.

Graebe und Liebermann legen Werth darauf, dass sich in der Chrysophansäure nur 2 Atome Wasserstoff durch Acetyl oder Benzoyl ersetzen lassen. Pilz hat gefunden, dass auf C_{10} in der Chrysophansäure C_4 in der Form von Acetyl eintreten, und daraus folgt, dass auf C_{14} in der Chrysophansäure C 5,6 als Acetyl aufgenommen wurden, was also 3 At. Acetyl näher liegt, als 2 At.

Warren de la Rue und Müller geben an, dass eine alkalische Lösung der Chrysophansäure roth sei und beim Eindampfen blau werde. Sie nehmen an, dass diese Farbenänderung von der Veränderung der Chrysophansäure herstamme. Schon Schlossberger und Döpping haben diese Beobachtung gemacht, aber gefunden, dass die blaue Verbindung sich in Wasser mit rother Farbe löst.

Ich habe Chrysophansäure in Natronlauge gelöst zur Trockne verdampft und die blaue Masse wieder in Wasser gelöst. Die durch Salzsäure aus der rothen Lösung gefällte Chrysophansäure gab bei der Analyse die Zahlen, welche der Zusammensetzung der unveränderten Chrysophansäure entsprechen.

Erst bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat findet eine Einwirkung auf die Chrysophansäure statt, und es wird dabei ein Körper gebildet, der eine starke Fluorescenz zeigt.

Der Chrysophansäure höchst ähnliche Körper aus dem Krapp werde ich nächstens kennen zu lehren Gelegenheit haben.

Digitized by Google

LVI.

Notizen.

1) Ueber das Toluylendiamin.

Das Toluylendiamin, welches sich unter den Nebenproducten der Anilinbereitung vorfindet, wird nach G. Koch (Compt. rend. t. 68, p. 1568) durch Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwickelung sehr lebhaft angegriffen. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, aus welcher das Product der Einwirkung durch Umkrystallisation aus heissem Wasser in büschelförmig gruppirten und perlmutterglänzenden Nadeln erhalten wird. Die Verbindung ist Diacetyltoluylendiamin.

$$\underbrace{C_7H_4\{^{NH_2}_{NH_2}}_{\text{Toluylen-diamin}} + \underbrace{C_2H_3O\{}_{C_2H_3O\}}_{\text{Essigsaures Anhydrid}} O = H_2O + \underbrace{C_7H_4\{^{NHC_2H_3O}_{NHC_2H_3O}}_{\text{Diacetyltoluylendiamin}}.$$

Mehr als zwei Acetylgruppen werden auch bei Anwendung eines Ueberschusses des Essigsäureanhydrids nicht eingeführt.

Das Diacetyltoluylendiamin giebt beim Erhitzen mit einem Aequivalent kohlensauren Natron auf 150° ein Acetyl ab und wird zu Monoacetyltoluylendiamin, welches in Wasser etwas löslicher als die Diacetylbasis ist.

Auf Zusatz von Brom zu der warmen wässerigen Lösung der Diacetylverbindung scheidet sich das Monobromdiacetyltoluylendiamin $\left(C_7H_5Br\{^{NHC_2H_3O}_{NHC_2H_3O}\right)$ in feinen wenig löslichen Nadeln aus.

Diese bromirte Verbindung geht auf 130° mit einem Ueberschusse von Kalilauge erhitzt, in das Monobromacetyltoluylendiamin über, ein Körper, der aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, und dem äussern Ansehen nach mit dem Naphthalin viel Aehnlichkeit zeigt.

Wenn die Behandlung mit Kalilauge lange Zeit fortgesetzt wird, so wird auch die zweite Acetylgruppe eliminirt.

Der Vf. hat die beiden jetzt bekannten isomeren Tolui-

Digitized by Google

dine ebenfalls acetylirt und wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückverwandelt, ohne dass dabei die eine Basis in die andere übergeführt worden wäre.

---

2) Ueber ein neues Pyrometer.

Das von Deville bewiesene Gesetz, dass die Spannung des bei der Dissociation gasförmiger und flüchtiger Körper entstehenden Gasgemisches mit der Temperatur wächst und bei einer bestimmten Temperatur stets eine bestimmte Grösse hat, wurde von Debray bekanntlich auch auf feste Körper ausgedehnt, die einen fixen und einen flüchtigen Bestandtheil enthalten, wie z. B. der kohlensaure Kalk. So zersetzt sich isländischer Kalkspath beim Erhitzen im Vacuum bis auf 860° soweit, dass die Maximaltension der entstehenden Kohlensäure 85 Mm., beim Erhitzen auf 1040° soweit, dass sie 520 Mm. entspricht. Man kann daher aus der Spannung der beim Erhitzen von Kalkspath entstehenden Kohlensäure ebensogut auf die entsprechende Temperatur schliessen, wie aus der Tension des gesättigten Wasserdampfes auf dessen Temperatur. Auf diesem Principe beruht das von A. Lamy (Compt. rend. t. 69, p. 347) vorgeschlagene Pyrometer. Dasselbe besteht aus einem innen und aussen glasirten Porcellanrohre, welches an einem Ende geschlossen ist und am anderen Ende mit einem beliebigen Manometer in Verbindung steht. Der Theil des Rohres, welcher dem Feuer ausgesetzt werden soll, wird mit gepulvertem weissem Marmor oder isländischem Kalkspath gefüllt und dann durch Erhitzen des Marmors bis zum Rothglühen die Luft in dem Rohre durch Kohlensäure verdrängt. Beim Erkalten wird die Kohlensäure durch den Kalk wieder vollständig absorbirt, so dass das Manometer dann ein Vacuum anzeigt.

Für den Gebrauch dieses neuen Instrumentes ist es nur noch nöthig, ein für alle Mal die Temperaturen experimentell zu bestimmen, welche bestimmten Maximalspannungen der Kohlensäure entsprechen. Vf. hat diese Arbeit mittelst eines genauen Luftpyrometers bereits begonnen, das er mit Beihülfe von Deville construirte.

Digitized by Google

3) Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Doppelt-Chlorkohlenstoff.

Beim Auflösen von wasserfreier Schwefelsäure in überschüssigem Zweifach-Chlorkohlenstoff, CCl_4, tritt nach P. Schützenberger (Compt. rend. t. 69, p. 352) sogleich ein starker Geruch nach Phosgengas auf und beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade entwickelt sich ein regelmässiger Strom dieses Gases. Nach beendigter Gasentwickelung bleibt eine rauchende Flüssigkeit in der Retorte, bei deren Destillation zunächst bei ungefähr 75° der überschüssige Zweifach-Chlorkohlenstoff übergeht, während die Hauptmenge derselben dann constant bei 130° siedet.

Die so erhaltene, bei 130° siedende, farblose und an der Luft rauchende Flüssigkeit wird durch Wasser augenblicklich in Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt und hat die Zusammensetzung $S_2O_5Cl_2$. Sie ist identisch mit dem von H. Rose durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Halb-Chlorschwefel, Cl_2S_2, dargestellten Schwefeloxychlorid.

Die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Zweifach-Chlorkohlenstoff verläuft also nach der Gleichung

$$S_2O_6 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + CCl_2O.$$

Diese Reaction kann vielleicht verallgemeinert werden so dass man z. B. bei Anwendung von Chloroform hätte:

$$S_2O_6 + CHCl_3 = S_2O_5Cl_2 + \underbrace{CHOCl}_{\text{Formylchlorür}}.$$

Erhitzt man das Gemisch von wasserfreier Schwefelsäure und Zweifach-Chlorkohlenstoff mit überschüssigem Benzol auf 100°, so erhält man bei Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser Salzsäure, Schwefelsäure, Sulfobenzid, Phenylschwefelsäure und eine merkliche Menge Benzoësäure. Die Bildung der letzteren ist um so auffallender, als beim Erhitzen von Benzol mit Phosgengas allein nach Berthelot's Versuchen keine Spur davon entsteht.

Digitized by Google

4) Neue Synthese der Naphtalincarboxylsäure.

Auf Veranlassung von Würtz erhitzte A. Eghis (Compt. rend. t. 69, p. 360) ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam mehrere Stunden lang am aufrechten Kühler auf 105 bis 110°. Es entwickelte sich dabei viel Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein mit grüner Flamme brennendes Gas, und das vorher flüchtige Gemisch verwandelte sich in eine feste poröse Masse. Die letztere lässt nach dem Ausziehen mit Aether einen in Wasser unlöslichen, aber in Benzol und kochendem Schwefelkohlenstoff löslichen Rückstand. Aus der Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich beim Erkalten kleine weisse Täfelchen ab, die Quecksilber enthalten und bei 243° schmelzen; es ist dies das schon von Otto und Möries beschriebene Quecksilbernaphtyl.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine braune Flüssigkeit, die mit alkoholischer Kalilauge verseift und dann mit Salzsäure behandelt wurde. Es entstand ein weisser, voluminöser Niederschlag, der durch Abwaschen mit kaltem Wasser und darauf folgendes mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Gestalt von kleinen, weissen, geruchlosen Nadeln erhalten wurde, die bei 160° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem und nur sehr wenig in kaltem Wasser. Sie haben die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_2$, sind also identisch mit der von Hofmann aus oxalsaurem Naphtylamin und von Merz aus Naphtalinsulfosäure dargestellten Naphtalincarboxylsäure. Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieses Körpers:

$$C_{10}H_7Br + CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ Cl \end{cases} + Na_2 = NaCl + NaBr + C_{10}H_7 . CO_2(C_2H_5).$$

Digitized by Google

LVII.

Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* Borckh.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1869.)

Vf. hat in den Blättern von *Pyrus Malus* eine von ihm Isophloridzin genannte Verbindung aufgefunden, welche ein Mittelglied zwischen dem Phloridzin der Stammrinde und dem Amygdalin der Samen im Apfelbaume ist; derselbe hat neuerdings geprüft, ob sich Isophloridzin auch in den Blättern von anderen Pflanzen finde, welche Phloridzin in der Wurzel- oder Stamm-Rinde und Amygdalin im Samen enthalten, und gefunden, dass Weichselblätter kein Isophloridzin und kein Phloridzin, sondern Amygdalin enthalten.

Das Amygdalin ist von demselben nicht als solches dargestellt, aber er hat die daraus entstehende Blausäure und Bittermandelöl nachgewiesen, letzteres in Benzoësäure und diese in ihren Aethyläther übergeführt, so dass kein Zweifel an dem Vorkommen des Amygdalin in den Blättern statthaben kann.

In dieser Beziehung kommen die Blätter von *Cerasus acida* mit denen des Kirschlorbeers überein. Die Menge des Amygdalin in den Weichselblättern ist aber bedeutend geringer als in den Kirschlorbeerblättern.

Wicke giebt an, dass die Blätter, die Rinde der Wurzel und Aeste, so wie die jungen Triebe von *Cerasus dulcis* kein Amygdalin enthalten. Vf. glaubt nicht, dass der Unterschied in der Zusammensetzung der Blätter von *Cerasus dulcis* und *acida* so gross sei. Wicke hätte aber gewiss Amygdalin gefunden, wenn es in seinem Material vorhanden gewesen wäre. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass das Amygdalin sich nicht zu jeder Zeit sondern nur in gewissen Entwickelungsepochen vorfindet.

Ob das Amygdalin der Weichselblätter krystallisirtes

Digitized by Google

oder amorphes Amygdalin sei, welches letztere nach Liebig und Wöhler, Denk und Winkler in den Kirschlorbeerblättern vorkommt, lässt Vf. unentschieden.

Eine Substanz, welche sich in grosser Menge in den Weichselblättern findet, ist die *Citronensäure.*

Versetzt man ein wässeriges Decoct der Blätter mit Bleizuckerlösung, wäscht den entstandenen Niederschlag zuerst mit essigsäurehaltendem Wasser, dann mit Weingeist aus, vertheilt ihn in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erhält man nach Entfernung des Schwefelblei eine Flüssigkeit, die mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt einen geringen Niederschlag giebt. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Syrupsdicke eingeengt. Nach mehrtägigem ruhigen Stehen erstarrt dieser Rückstand zu Krystallen, die zwischen Löschpapier gepresst und in Alkohol und Wasser enthaltendem Aether gelöst wurden. Die filtrirte Lösung wurde im Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt war, und die dicke zurückbleibende Flüssigkeit sich mehrere Tage überlassen. Auf diese Art wurden farblose Krystalle von Citronensäure erhalten.

0,2013 der bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Krystalle gaben 0,2775 Kohlensäure und 0,0784 Wasser.

	Ber.	Gef.
C_6	37,50	37,59
H_8	4,17	4,33
O_7	58,33	58,08
	100,00	100,00

Die Weichselblätter enthalten ausserdem eine ausserordentlich kleine Menge von *Quercetin.*

Ausserdem findet sich darin noch eine Spur einer Substanz, welche sich durch Einwirkung verdünnter Salzsäure in der Wärme in Quercetin und ein Kohlehydrat zerlegt, welches letztere sehr leicht durch längere Einwirkung der

Digitized by Google

verdünnten Säure unter Ausscheidung von braunen Flocken einer humusartigen Substanz verändert wird.

Die Weichselblätter enthielten ferner eine kleine Menge eines dem Kastaniengerbstoff ähnlichen, damit aber nicht identischen Körpers.

Die wässerige Lösung desselben mit Salzsäure versetzt und längere Zeit auf 100° C. erwärmt, scheidet rothe Flocken ab, welche bei 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigten.

	Ber.	Gef.
C_{21}	60,58	60,88
H_{20}	4,81	5,06
O_9	34,61	34,06
	100,00	100,00

Diese Substanz ist offenbar noch fähig bei erhöhter Temperatur Wasser abzugeben, und als $C_{21}H_{18}O_8 + H_2O$ oder als $C_{21}H_{16}O_7 + 2H_2O$ anzusehen, wie aus dem später Folgenden mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht.

Die Menge dieser Substanz in den Blättern war so gering, dass an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war. Vielleicht enthalten die Blätter im Frühjahre mehr davon. Das rothe Zersetzungsproduct löst sich in Alkalien mit grüner Farbe.

Da über die Bestandtheile der Rinde von *Cerasus acida* nichts bekannt ist, so hat Vf. auch mit dieser Rinde eine Anzahl von Versuchen angestellt und dabei sein Augenmerk auf die Substanzen gerichtet, welche unter dem Namen Phlobaphen als Bestandtheil der Rinden der verschiedensten Pflanzen angegeben werden.

In der Rinde des Stammes von *Cerasus dulcis* ist von de Koninck eine kleine Menge von Phloridzin aufgefunden worden. Vf. hat weder Phloridzin noch Isophloridzin, noch endlich Amygdalin in der von ihm untersuchten Rinde von *Cerasus acida* nachweisen können. Sie enthielt eine unendlich geringe Menge eines krystallisirten Körpers, der vielleicht die Stelle des Phloridzin vertritt.

Ein wässeriges Decoct der Rinde wurde nach dem Erkalten mit einer Lösung von essigsaurem Zink versetzt, wo-

Digitized by Google

durch ein grauer Niederschlag (I) entstand, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde.

Das Filtrat von diesem Niederschlage mit mehr essigsaurer Zinklösung versetzt, wird beim Erhitzen bis zum Sieden trüb und giebt einen Niederschlag von braungelber Farbe. Niederschlag II. Die von diesem Niederschlage durch Filtration getrennte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung anfangs einen zimmtfarbenen Niederschlag, der auf Filtern gesammelt wurde. Niederschlag III. Das Filtrat mit Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt, giebt einen blass rehfarben Niederschlag, der mit IV bezeichnet werden soll.

Wird der mit I bezeichnete Zinkniederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und die Masse auf ein Filter gebracht, so geht eine Flüssigkeit durch das Filter, welche wenig gefärbt ist. Im Wasserbade eingeengt und mit Alkohol vermischt, lässt sie gelatinöse Flocken eines Pektinkörpers fallen. Die alkoholische, von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unbedeutende Mengen von organischer Substanz.

Wird der Weingeist im Wasserbade verjagt, so bleibt eine kleine Menge eines röthlichen, harzigen Körpers zurück; der bei 100° C. eingetrocknet, sich in Wasser nur noch zum Theil löst. Das mit Wasser gewaschene Schwefelzink wurde mit Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt ausgewaschen. Der weingeistige Auszug ist dunkelbraun, in dünnen Schichten gelb gefärbt. Nach dem Verjagen der grössten Menge des Alkohols und Zusatz von Wasser entsteht starke Trübung. Nach einiger Zeit setzt sich eine braune, leicht zu gelbbraunem Pulver zerreibliche, harzige Substanz ab.

Diese Substanz wurde in Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung mit Aether zersetzt, wodurch der grösste Theil der Substanz niedergeschlagen wurde. Ein kleiner Theil bleibt in dem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst. Wird der Aether abdestillirt, der Alkohol im Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Aether allein behandelt, so bleibt derselbe Körper, welcher durch Aether aus der Alkohollösung gefällt wurde, zurück und der Aether färbt sich goldgelb. Wird er durch Destillation entfernt, so bleibt ein gelber Rück-

Digitized by Google

stand, der aus wenig von einem gelben festen Körper und einem schmierigen halbflüssigen Fett besteht. Die Menge des in Aether löslichen Gemisches ist ungemein gering. Der durch Aether aus der Alkohollösung fällbare Körper ist die Hauptmasse der Substanzen, welche in dem Zinkniederschlage enthalten sind.

Die durch mehrere Stunden bei 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz enthält noch Wasser. In dem Zustande von Trockenheit, in welchem er zu der obigen Analyse verwendet wurde, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $4C_{27}H_{26}O_{12} + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	58,33	58,12
H	4,95	5,18
O	36,72	36,70
	100,00	100,00

Der Niederschlag II durch essigsaures Zink in der Siedhitze erhalten, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt ein Filtrat, welches wenig gefärbt ist, beim Einengen im Wasserbade geringe Mengen eines ziegelrothen Pulvers fallen lässt. Das von dem rothen Körper abfiltrirte concentrirte Fluidum mit Alkohol versetzt, giebt Flocken eines Pektinkörpers. Das auf dem Filter befindliche, mit Wasser gewaschene Schwefelzink giebt an Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt viel von dem braunen harzigen Körper ab, der auch im Zinkniederschlage I enthalten ist. Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung:

C	58,01
H	5,29
O	36,70
	100,00

Wird der zimmtbraune Niederschlag III, welchen Bleizuckerlösung in dem Filtrate des Zinkniederschlags II hervorbringt, mit Wasser gewaschen, und dann mit Essigsäure behandelt, so lösen sich beiläufig fünf Sechstheile mit rother Farbe auf. Der nicht in Lösung gegangene Theil wird zum Theil von Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Der auch in Weingeist ungelöst gebliebene

Digitized by Google

Antheil mit Wasser zerrieben und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt neben Schwefelblei eine rothe Flüssigkeit, die im Wasserbade eingedampft wird.

Der rothe Rückstand löst sich nach vollkommenem Austrocknen bei 100° C. in Wasser nur zum Theil auf. Ein rother pulvriger harzartiger Körper bleibt ungelöst zurück, das Wasser enthält *Citronensäure* in Lösung. Die Menge dieser Säure in der Rinde ist ungleich geringer als die in den Blättern enthaltene Quantität, so dass die Bildung der Citronensäure in den Blättern ausser Zweifel steht.

Die Lösung, welche durch Behandeln des Niederschlags III mit Essigsäure erhalten wurde, wird auf Zusatz von Wasser milchig getrübt und lässt sich durch Filtriren nicht klar erhalten. Wird Schwefelwasserstoff in diese Flüssigkeit eingeleitet, so entsteht ein cochenillrother Niederschlag. Er wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat ist in dünnen Schichten weingelb, in dickeren Schichten rothgelb gefärbt.

Es wurde im Vacuum der Destillation unterworfen, der syrupdicke Destillationsrückstand mit wasserfreiem Alkohol versetzt und die rothe Lösung von einem ausgefällten, weissen Niederschlage durch ein Filter getrennt. Das Filtrat wurde im Vacuo destillirt, der trockene Destillationsrückstand in der kleinsten erforderlichen Menge von Wasser gelöst. Diese Lösung giebt mit gepulvertem Glaubersalz versetzt eine Ausscheidung von braungelben, in Fäden ziehbaren Harzflocken, von denen die Flüssigkeit abgegossen werden kann. Zusatz von Kochsalzkrystallen erzeugt eine abermalige Ausscheidung von solchen Flocken.

Das durch Glaubersalz gefällte Harz wurde mit Wasser geknetet, dann über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht und getrocknet. Trocken ist es spröde, leicht zu einem hell gelblichbraunen Pulver zerreiblich. Die Analyse führte zu folgender Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C_{27}	58,80	58,88
H_{27}	4,90	5,02
$O_{12,5}$	36,30	36,10
	100,00	100,00

$$2C_{27}H_{26}O_{12} + H_2O.$$

Digitized by Google

Das durch Kochsalz gefällte Harz mit erneuten Wassermengen geknetet, dann im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, gleicht dem eben erwähnten Körper vollkommen in allen Eigenschaften.

Die wässerige, beim Auskneten dieser Substanz mit Wasser erhaltene gelbe Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und dadurch eine Spur eines gelben Körpers und eine kleine Menge eines schmierigen Fettes weggenommen. Nach dem Austreiben des Aethers im Wasserbade wurde die wässerige Lösung über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Nach zwölf Stunden war die Flüssigkeit trüb geworden. Sie wurde filtrirt, das klare Filtrat über Schwefelsäure im Vacuo zur Trockne gebracht.

Der trockene spröde Rückstand wurde im wasserfreien Alkohol gelöst und die Lösung durch Aether gefällt. Der Aetheralkohol bleibt goldgelb gefärbt, er wurde abgegossen und die gefällte Substanz mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet. Bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet hatte sie die Zusammensetzung:

$$4C_{27}H_{26}O_{12} + 3H_2O.$$

	Ber.	Gef.
C	58,33	58,08
H	4,95	5,29
O	36,72	36,63
	100,00	100,00

Der Körper $C_{27}H_{26}O_{12}$ würde mit einem rothen harzartigen Körper gemengt erhalten worden sein, wenn man die Rinde nach dem Verfahren behandelt hätte, welches für die Gewinnung des Phlobaphen angegeben ist. Das Phlobaphen der Rinde von *Cerasus acida* ist also ein Gemenge von dem eben erwähnten braungelben und einem rothen Körper. Vf. nennt den ersteren = $C_{27}H_{26}O_{12}$ Fuscophlobaphen der Weichselrinde, den rothen Körper, von dem später die Rede sein wird, Rubrophlobaphen der Weichselrinde.

Derselbe hat sich vergebens bemüht, Salze dieses Körpers von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Das Fuscophlobaphen der Weichselrinde wird durch verdünnte Mineralsäuren bei 100° C. zerlegt in einen ziegelrothen harzartigen Körper und ein Kohlehydrat. Die Zersetzung

Digitized by Google

wurde ein Mal durch Schwefelsäure, ein zweites Mal durch Salzsäure bewirkt.

Fuscophlobaphen wurde mit Wasser zum Sieden erhitzt, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch mehrere Stunden bei 100° C. erhalten, während zur Vermeidung von Oxydation ein Strom von Kohlensäure durch das Gefäss geleitet wurde. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit erhitzt, von dem Ungelösten durch ein Filter getrennt, die Schwefelsäure aus dem Filtrat mit kohlensaurem Baryt entfernt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der amorphe Rückstand war barythaltig, seine Zusammensetzung nach Abzug der kleinen Menge Baryt entsprach der Formel $C_{18}H_{40}O_{20}$ oder $3(C_6H_{12}O_6) + 2H_2O$.

Das Wasser konnte nicht durch Trocknen bei höherer Temperatur entfernt werden, da die Substanz durch Erwärmen eine Zersetzung erlitt. Die Fehling'sche Flüssigkeit wurde durch dieses Kohlehydrat sehr leicht reducirt. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das neben diesem Zucker erhaltene Spaltungsproduct von ziegelrother Farbe, mit Wasser zerrieben und mit Wasser gewaschen, erst im Vacuo über Schwefelsäure und dann im Kohlensäurestrom bei 105° C. getrocknet, ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung: $2C_{21}H_{18}O_8 + H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	61,91	62,13
H	4,67	4,76
O	33,42	33,11
	100,00	100,00

Eine Quantität von Fuscophlobaphen wurde bei 100° C. mit Wasser und Salzsäure behandelt. Nach dem Erkalten wurde die salzsaure Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen und dieses mit Alkohol zum Sieden erhitzt. Es blieb ein Theil ungelöst, während ein Theil sich löste. Der ungelöste Theil zeigte dieselbe Zusammensetzung, wiewohl andere Eigenschaften als das in Alkohol lösliche Fuscophlobaphen.

Dieser Körper war roth, im feuchten Zustande gelatinös, wie der coagulirte Gerbstoff der Rosskastanie unlöslich in

Digitized by Google

allen Lösungsmitteln mit Ausnahme siedender Kalilösung, und besass dieselbe Zusammensetzung wie das Fuscophlobaphen.

Der in Alkohol lösliche Theil war durch Aetherificirung des Spaltungsproductes, $C_{21}H_{18}O_8$, entstanden. Nach Verjagen des Alkohols im Wasserbade und nach dem Abkühlen des Rückstandes blieb er als rothes Pulver zurück von der Zusammensetzung $4C_{23}H_{22}O_8 + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	62,80	62,67
H	5,35	5,36
O	31,85	31,97
	100,00	100,00

$$C_{23}H_{22}O_8 = C_2H_6O + C_{21}H_{18}O_8 - H_2O.$$

Wird Fuscophlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat, die Schmelze nach dem Erstarren mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und im Sandbade der Destillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, in welchem eine kleine Menge von Ameisensäure leicht nachweisbar ist, ausserdem enthält das saure Destillat Essigsäure und Propionsäure.

Neben diesen flüchtigen Säuren entstehen bei dem Schmelzen des Fuscophlobaphen mit Kali noch zwei Substanzen, die durch Schütteln mit Aether aus der mit Schwefelsäure behandelten Masse ausgezogen werden können. Wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der zum Theil nach Zusatz von Essigsäure sich löst, zum Theil aber ungelöst bleibt. Der ungelöste Theil wurde in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt und zum Krystallisiren hingestellt. Es bildeten sich bald Krystalle von Oxalsäure. Diese Säure entsteht wie die Ameisen-, Essig- und Propionsäure aus dem Kohlenhydrat des Fuscophlobaphen. Die essigsaure Lösung, welche vom oxalsauren Blei durch Filtriren getrennt war, wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und ruhig hingestellt. Es bildeten sich nach einigen Tagen

Digitized by Google

Krystalle von röthlicher Farbe, welche mit kohlensaurem Baryt und Wasser behandelt, eine Lösung gaben, welche sich mit Eisenvitriollösung blau färbt. Die Lösung der Krystalle in Wasser wurde durch Eisenchlorid intensiv grün, die grüne Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Natron blutroth gefärbt. Die Krystalle sind also Aescylsäure. (Protocatechusäure).

Das neben Zucker aus dem Fuscophlobaphen durch Einwirkung von Mineralsäuren gebildete Spaltungsproduct, $C_{21}H_{18}O_8$, ist das Material, aus dem sich die Aescylsäure durch Oxydation bildet.

$$C_{21}H_{18}O_8 + 4O = 3(C_7H_6O_4).$$

Die Substanz, $C_{21}H_{18}O_8$, hat die Zusammensetzung von 2 At. Aescylalkohol und 1 At. Aescylsäure weniger 2 At. H_2O.

$$\underbrace{2(C_7H_8O_3)}_{\text{Aescylalkohol}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Aescylsäure}} = C_{21}H_{18}O_8 + H_2O.$$

Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam entwickelt, wirkt auf das Fuscophlobaphen der Weichselbaumrinde ein. Wird dieses mit Wasser übergossen und Natriumamalgam eingetragen, so entsteht eine anfangs dunkle Lösung, die immer lichter wird. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt ein licht fleischrother Körper in voluminösen Flocken heraus. Die Zusammensetzung dieses Körpers bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, entspricht der Formel $2C_{27}H_{26}O_{11} + H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	60,56	60,49
H	5,05	5,32
O	34,39	34,19
	100,00	100,00

Das Fuscophlobaphen, $C_{27}H_{26}O_{12}$, hat somit 1 At. O verloren und ist zu $C_{27}H_{26}O_{11}$ geworden.

Es wurde oben angegeben, dass der durch Bleizucker erzeugte Niederschlag III sich zum Theil in Essigsäure löst, dass diese Lösung mit Wasser verdünnt sich trübt und Schwefelwasserstoff darin einen cochenillerothen Niederschlag erzeugt, der auf einem Filter gesammelt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das rothgefärbte Schwefelblei vom Filter genommen, in Wasser vertheilt und diesem eine

Digitized by Google

sehr kleine Menge von Kalilauge zugesetzt. Das Gemisch wurde auf ein Filter gebracht. Die abtropfende rothbraune Lösung liess man in ein Gefäss fliessen, welches verdünnte Salzsäure enthielt. Es schieden sich Flocken von licht fleischrother Farbe ab, die auf einem Filter gesammelt wurden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume war die Substanz leicht zerreiblich zu einem rothen Pulver. Dieser ziegelrothe Körper ist das Rubrophlobaphen der Weichselbaumrinde. Wie die gefundene Zusammensetzung zeigt, enthält dieser Körper Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse wie Wasser.

	Ber.	Gef.
C_{35}	57,85	57,82
H_{34}	4,68	4,89
O_{17}	37,47	37,29
	100,00	100,00

Es wurde oben erwähnt, dass der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlags III nach dem Ausziehen mit Weingeist mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine Lösung giebt, welche Citronsäure enthält, dass diese Lösung beim Verdunsten im Wasserbade und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser an dieses Citronsäure abgiebt, während ein rother Körper ungelöst zurückbleibt. Dieser Körper ist ebenfalls Rubrophlobaphen.

	Ber.	Gef.
C_{35}	59,32	59,29
H_{32}	4,52	4,56
O_{16}	36,16	36,15
	100,00	100,00

Das Rubrophlobaphen giebt bei Behandlung mit Mineralsäuren keinen Zucker. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° C. wurde eine Substanz von der Farbe des Colcothar erhalten, welche in Wasser so wie in Weingeist sich nur spurenweise auflöste. Mit Wasser gewaschen und bei 98° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, hatte sie folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C_{21}	60,29	60,22
H_{22}	5,26	5,36
O_9	34,45	34,42
	100,00	100,00

Digitized by Google

Die von diesem rothen Körper abfiltrirte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, von Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt befreit, giebt mit Bleilösungen einen schwach röthlich gefärbten Niederschlag, dessen Filtrat nur Spuren organischer Substanz enthält, die nach Entfernung des Blei durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Wasserbade als amorpher brauner, wenig in Alkohol, nicht mehr in Wasser löslicher Rückstand verblieb.

Das röthliche Bleisalz, in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab Schwefelblei und eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die eingeengt im Wasserbade, nach einiger Zeit Krystalle lieferte, welche nicht von einer röthlichen Substanz gereinigt werden konnten, die ihnen hartnäckig anhing. Ihre wässerige Lösung wurde durch Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün gefärbt. Auf Zusatz von Sodalösung wurde die Flüssigkeit schmutzig roth. Die mit kohlensaurem Baryt behandelte Lösung der Krystalle wurde durch Eisenvitriollösung blau. Diese Reactionen sprechen für die Anwesenheit der Aescylsäure.

Zieht man von der Formel des Rubrophlobaphen die Formel ab, welche die Zusammensetzung von 2 At. Aescylsäure ausdrückt, so bleibt die Formel als Rest, welche die Zusammensetzung des rothen Körpers ausdrückt, welcher bei der Behandlung mit Schwefelsäure gebildet worden war.

$$\underbrace{C_{35}H_{34}O_{17}}_{\text{Rubrophlobaphen}} - 2(C_7H_6O_4) = C_{21}H_{22}O_9.$$

Der Austritt von 2 At. Aescylsäure erfolgt nicht gleichzeitig, sondern 1 At. tritt leichter aus als das zweite, wie aus einem Versuche ersichtlich ist, den ich später beschreiben werde.

Das Spaltungsproduct des Rubrophlobaphen ist in der Rinde auch fertig gebildet vorhanden, in einer Modification, die in Alkohol löslich ist.

Es wurde oben erwähnt, dass der in Essigsäure unlösliche Antheil des Bleiniederschlages III an Weingeist ziemlich viel Substanz abgiebt. Die dunkelrothe, alkoholische Lösung lässt nach dem Verjagen des Alkohols im Wasserbade eine zu Pulver zerreibliche, rothe Masse zurück, die nichts anderes

Digitized by Google

ist als das Spaltungsproduct des Rubrophlobaphen der Weichselbaumrinde.

Es wurde kurze Zeit bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet und hatte dann die Zusammensetzung:

$$4C_{21}H_{22}O_9 + H_2O.$$

	Ber.	Gef.
C	59,65	59,44
H	5,32	5,35
O	35,03	35,21
	100,00	100,00

Wie weiter oben angegeben wurde, entsteht in dem Filtrate des Bleiniederschlages III durch Bleizuckerlösung ein hell rehfarbener Niederschlag IV. Er wurde auf Filtern gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist in dünnen Schichten gelb, in dickeren Schichten rothbraun gefärbt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Erwärmen im Wasserbade wurde die Flüssigkeit der Destillation im Vacuo unterworfen. Der feste Rückstand mit wasserfreiem Alkohol erwärmt, löst sich zum grössten Theile auf. Die Lösung wird von einer geringen Menge einer weissen Substanz abfiltrirt und das Filtrat abermals der Destillation im Vacuo unterworfen. Der Destillationsrückstand wird in der geringsten Menge Wasser gelöst und die wässerige Lösung wiederholt mit Aether geschüttelt. Der Aether färbt sich blass weingelb und hinterlässt bei der Destillation einen klebrigen Rückstand, der sich in Wasser grösstentheils löst. Einige gelbliche, klebrige Flocken bleiben in Wasser ungelöst. Die wässerige Lösung, die von den Flocken abfiltrirt wurde, trübte sich im Vacuo über Schwefelsäure und setzte an den Gefässwänden ein klebendes Harz ab, dessen Menge gering war. Die Flüssigkeit liess sich klar abgiessen. Sie wurde im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand liess beim Wiederauflösen in Wasser nochmals eine kleine Menge des klebenden, harzigen Körpers zurück. Die durch ein nasses Filter davon getrennte Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten über Schwefelsäure im leeren Raum einen spröden, leicht zu einem licht rehfarbenen Pulver

Digitized by Google

zerreiblichen Rückstand, dessen Menge so gering war, dass keine nähere Untersuchung angestellt werden konnte.

Bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, hatte dieser Körper folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C_{14}	54,19	54,08
H_{14}	4,52	4,77
O_8	41,29	41,15
	100,00	100,00

$C_{14}H_{14}O_8$ liesse sich allenfalls als $C_{14}H_{10}O_6 + 2H_2O$ und $C_{14}H_{10}O_6$ als eine Verbindung von Aescylsäure mit dem Aldehyd derselben, als $C_7H_6O_4 + C_7H_6O_3 - H_2O$ ansehen.

Die durch Schütteln mit Aether von dieser Substanz und einem klebenden Harz befreite wässerige Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure einen Rückstand, der bei 100° C. im Vacuo vollständig getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben werden kann. Dieses Pulver ist im Wasser ohne Rückstand löslich. Es wurde in der kleinsten erforderlichen Menge von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, die Lösung so lange mit Aether versetzt, als dadurch eine Ausscheidung stattfand.

Der Niederschlag ballte sich bald zusammen und haftete fest an der Wand des Gefässes. Die alkoholisch-ätherische Lösung liess sich von der ausgeschiedenen Masse klar abgiessen. Man destillirte im Wasserbade den Aether und einen Theil des Alkohols ab und brachte den Rückstand der Destillation über Schwefelsäure in den luftleeren Raum. Die dabei trocken erhaltene Substanz ist der Gerbstoff der Rinde.

Der durch Aether gefällte Körper wurde in sehr wenig Wasser gelöst und die Lösung erhitzt, um Spuren von Aether und Weingeist zu entfernen und dann über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet.

Zerrieben stellt diese Substanz ein licht rehfarbenes Pulver dar, in Wasser wie in Alkohol mit rother Farbe löslich. Seine Zusammensetzung und sein Verhalten in der Wärme gegen verdünnte Mineralsäuren zeigen, dass es als wasserhaltiges Rubrophlobaphen anzusehen ist.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.
C_{35}	53,84	53,88
H_{40}	5,13	5,38
O_{20}	41,03	40,74
	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{35}H_{32}O_{16}}_{\text{Rubrophlobaphen}} + 4H_2O = C_{35}H_{40}O_{20}.$$

Diese Substanz wurde in folgender Weise mit Salzsäure behandelt. Verdünnte Salzsäure wurde mit der Substanz in einen Kolben gegeben und dieser in heisses Wasser gestellt. Wenn die Flüssigkeit bei 100° C. einige Zeit verweilt hatte, wurde sie trüb. Man nahm den Kolben aus dem Wasserbade, liess die Flüssigkeit erkalten und sammelte das Ausgeschiedene auf einem Filter. Das Filtrat wurde wieder auf 100° C. erhitzt, bis Trübung eintrat, zum Abkühlen gestellt und filtrirt. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, als sich durch Erhitzen noch eine Ausscheidung einstellte. Die auf diese Weise gesammelten Ausscheidungen wurden mit Wasser zum Sieden erhitzt und die erhaltene Lösung siedend heiss von dem Ungelösten abfiltrirt.

Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser wurde ein Körper erhalten, der in heissem Wasser unlöslich war so wie auch in kaltem. Er erweichte beim Erhitzen mit Wasser bis auf 100° C., wurde aber nicht flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur war er hart und spröde, zu Pulver von der Farbe des Colcothar zerreiblich. Die Analyse hat zu der Zusammensetzung, $8C_{21}H_{20}O_8 + 3H_2O$, geführt.

	Ber.	Gef.
C	61,96	61,85
H	5,10	5,15
O	32,94	33,00
	100,00	100,00

Aus dem siedenden Wasser, womit dieser Körper behandelt worden war, setzte sich beim Erkalten eine Substanz ab von röthlich-grauer Farbe, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurde. Getrocknet war diese Substanz von lichter Rehfarbe, und nach der Formel $2C_{28}H_{26}O_{12}$ zusammengesetzt.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.
C	59,68	59,80
H	4,80	4,92
O	35,52	35,28
	100,00	100,00

In der salzsauren Flüssigkeit, aus welcher beide Substanzen sich abgeschieden hatten, war kein Kohlenhydrat enthalten. Die Flüssigkeit gab die Reactionen der Aescylsäure.

Die Entstehung beider Substanzen neben Aescylsäure wird durch folgendes Schema anschaulich gemacht:

$$\begin{array}{r} C_{35}H_{40}O_{20} \\ -\quad H_8O_4 \\ \hline C_{35}H_{32}O_{16} \\ -\ C_7H_6O_4 \\ \hline C_{28}H_{26}O_{12} \\ -\ C_7H_6O_4 \\ \hline C_{21}H_{20}O_8 \end{array}$$

Der in der Weichselbaumrinde enthaltene Gerbstoff findet sich darin in geringer Menge.

Nach der eben angegebenen Darstellungsweise erhält man ihn rein von anderen Bestandtheilen der Rinde, er hat bei 112° im Kohlensäurestrom getrocknet die Zusammensetzung: $2C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	57,14	56,90
H	4,76	4,78
O	38,10	38,32
	100,00	100,00

Die wässerige Lösung des Gerbstoffes wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt, Leimlösung bringt Trübung, nach Zusatz von etwas Alkohol Fällung in weissen Flocken hervor. Bleizuckerlösung erzeugt eine fast weisse Fällung. Alkalien färben die gelbliche Lösung dunkler, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft werden die alkalischen Lösungen bald dunkelroth. Salzsäure und Schwefelsäure fällen selbst concentrirte Lösungen nur sehr unvollständig.

Der Gerbstoff der Weichselbaumrinde enthält Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser. Er hält eine gewisse Menge Wasser sehr hartnäckig zurück, wie aus

Digitized by Google

der Analyse des bei 112° C. getrockneten Gerbstoffes ersichtlich ist. Bei 100° C. getrocknet, enthält er noch etwas mehr Wasser, so dass auf $C_{21}H_{20}O_{10}$ $^3/_4$ H_2O kommen.

Der Gerbstoff wurde in Wasser gelöst, Schwefelsäure zugesetzt und diese Mischung im Wasserbade erhitzt, während Kohlensäure durchgeleitet wurde, um die Oxydation zu verhindern. Es bildet sich ein rothes, auch in siedendem Wasser unlösliches Product. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Zucker nachzuweisen. Ueberhaupt enthält diese Flüssigkeit nur Spuren organischer Substanz. Die Entstehung des rothen Körpers aus dem Gerbstoff ist eine Folge von Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser.

Die Zusammensetzung des bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Körpers entspricht der Formel $4C_{21}H_{16}O_8 + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	61,54	61,65
H	4,27	4,57
O	34,19	33,78
	100,00	100,00

Als eine wässerige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure vermischt in einem Strom von Kohlensäure längere Zeit auf 100° C. erhitzt wurde, schied sich ebenfalls ein rothes Product ab. Die Flüssigkeit wurde grösstentheils durch Abgiessen entfernt, Alkohol zugefügt und gekocht. Es löste sich ein kleiner Theil der rothen Masse auf, ein grösserer Theil blieb unlöslich zurück. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol stellte er eine rothe Gallerte dar, die über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet, ungemein an Volum verlor und getrocknet sich leicht zu ziegelrothem Pulver zerreiben liess. Wie die Analyse ergab, hat bei dieser Behandlung eine Aetherificirung durch Salzsäure und Weingeist stattgefunden.

	Ber.	Gef.
C_{21}	62,44	62,64
H_{22}	4,98	5,19
O_9	32,58	32,17
	100,00	100,00

Nach noch 6 Stunden fortgesetztem Trocknen bei 108° C. im Kohlensäurestrom verlor der Körper noch $^1/_2$ H_2O.

Digitized by Google

Die in Alkohol mit kirschrother Farbe gelöste Substanz, welche neben diesem in Alkohol unlöslichen Körper entstanden war, wurde durch Verdampfen des Alkohols im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand und Zusatz von Wasser erhalten. Feucht von feurig kirschrother Farbe, ist dieser Körper nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum, ziegelroth gefärbt und hat folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C_{23}	65,09	64,86
H_{20}	4,72	4,67
O_8	30,19	30,47
	100,00	100,00

Die Bildung dieser beiden Körper findet nach folgendem Schema statt:

$$C_{21}H_{16}O_8 + C_2H_6O = C_{23}H_{20}O_8 + H_2O.$$

Die abgegossene, salzsaure Flüssigkeit, aus welcher sich diese Körper abgeschieden hatten, enthielt keinen Zucker.

Eine Portion Gerbstoff wurde mit schmelzendem Kalihydrat behandelt. Als die mit Schwefelsäure versetzte, in Wasser gelöste Schmelze der Destillation unterworfen wurde, erhielt man ein stark sauer reagirendes Destillat, in welchem sehr kleine Mengen von Ameisensäure nachweisbar waren. Durch Behandlung des Destillates mit kohlensaurem Baryt wurde das Barytsalz der flüchtigen Säure dargestellt. 0,1547 dieses Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1204 kohlensauren Baryt, entsprechend 60,44 Baryt. Essigsaurer Baryt enthält 60,00 Baryt. Die flüchtige Säure ist also mit etwas Ameisensäure verunreinigte Essigsäure.

Die wässerige Flüssigkeit, von welcher die Essigsäure abdestillirt worden war, wurde mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, der braune Aether der Destillation im Wasserbade unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand in wenig Wasser gelöst gab mit Bleizuckerlösung noch eine kleine Menge des Bleisalzes, die zur ersten Portion des Bleisalzes hinzugefügt wurde. Die von dem Bleiniederschlage durch ein Filter getrennte Flüssigkeit

Digitized by Google

wurde mit Schwefelwasserstoff bleifrei gemacht und im Wasserbade eingeengt, der Verdunstungsrückstand zum Krystallisiren hingestellt.

Das Bleisalz wurde in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt und der Ruhe einige Zeit überlassen. Es bildeten sich bald Krystalle einer Säure, deren Zusammensetzung zu ermitteln die Menge derselben nicht ausreichend war. Die Reactionen zeigten, dass sie weder Aescylsäure (Protocatechusäure), noch Salicylsäure, noch Gallussäure war. Ihre Lösung in Wasser wird durch Eisenvitriollösung nach Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron prachtvoll indigblau.

Die Flüssigkeit, welche den neben dieser Säure und Essigsäure gebildeten Körper enthielt, lieferte bald bräunlich gelb gefärbte Krystalle. Um sie zu reinigen, wurden sie in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei dem Lösen in Aether blieb eine kleine Menge eines braunen, amorphen Körpers zurück.

Die Krystalle, welche sich beim Verdunsten des Aethers bildeten, erschienen als hanfkorngrosse Aggregate von Nadeln. Durch Lösen dieser Krystalle in wenig heissem Wasser und Stehenlassen erhielt man abermals Krystalle, die wieder in Aether gelöst wurden. Die Menge dieser Krystalle ist beiläufig doppelt so gross als die Menge der oben erwähnten Säure.

Werden die lufttrockenen Krystalle, welche aus Aether sich abgeschieden haben, auf 100° C. in einem Kohlensäurestrom erwärmt, so verlieren sie Wasser, dessen Menge 21,54 p.C. betrug. Sie haben folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	
C_6	57,14	57,15	57,12
H_6	4,76	5,29	5,21
O_3	38,10	37,56	37,67
	100,00	100,00	100,00

Der gefundene Gehalt an Wasserstoff ist um 0,45 höher, als der nach der Formel, $C_6H_6O_3$, berechnete Gehalt. Es muss dieser Ueberschuss von einer durch das Umkrystallisiren aus

Digitized by Google

Wasser und Aether nicht zu entfernenden Verunreinigung herrühren. Der Körper enthält aus Aether umkrystallisirt eben so viel Wasser als der aus Wasser umkrystallisirte. Die Wassermenge ist nahezu dieselbe, wie sie das aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockene Phloroglucin zeigt. Die gefundenen Zahlen lassen trotz des zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalts nicht die Formel, $C_{12}H_{14}O_6$, ja nicht einmal die unwahrscheinliche Formel, $C_{12}H_{13}O_6$, zu. Vf. nennt diesen Körper Isophloroglucin.

Die Zusammensetzung der Säure, welche neben Essigsäure und Isophloroglucin aus dem Gerbstoff der Weichselbaumrinde entsteht, muss wenigstens im Kohlenstoffgehalte mit der (Protocatechusäure) Aescylsäure übereinstimmen. Die mit dem Isophloroglucin in dem Gerbstoff verbundene Säure aber muss die Zusammensetzung der Kaffeesäure $= C_9H_8O_4$ haben, mit dieser Säure isomer oder vielleicht polymer sein.

$$\underbrace{2(C_6H_6O_3)}_{\text{Isophloro-glucin}} + \underbrace{C_9H_8O_4}_{\text{Isokaffee-säure}} = \underbrace{C_{24}H_{16}O_8}_{\text{Gerbstoff}} + 2H_2O.$$

Die Isokaffeesäure würde beim Schmelzen des Gerbstoffes mit Kalihydrat in Essigsäure und eine Säure zerfallen, die wie die Aescylsäure zusammengesetzt oder nur im Sauerstoffgehalt von dieser verschieden, entweder $C_7H_6O_3$, oder $C_7H_6O_{3+x}$ ist.

Dass die Menge von Isophloroglucin, welche bei dieser Reaction entsteht, nahezu das Doppelte von der Menge der zugleich gebildeten Säure beträgt, ist schon angegeben. Das Isophloroglucin giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung und seine mit Alkalihydrat versetzte Lösung wird an der Luft bei langem Stehen nur schwach weingelb gefärbt. Beim Erhitzen wird ein kleiner Theil verkohlt, ein grösserer Theil sublimirt, wie es scheint unverändert.

Was die übrigen Bestandtheile der Rinde von *Cerasus acida* anbelangt, die nicht in den erwähnten vier Niederschlägen enthalten sind, so beträgt ihre Menge so wenig, dass es nicht gelang, einen von ihnen in einer zur Untersuchung erforderlichen Menge aus dem zu Gebote stehenden Material darzustellen.

Digitized by Google

LVIII.

Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins.

Von

L. Barth.

(Aus d. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 60.)

Die der Phloretinsäure isomeren Säuren, die Melilotsäure und die Hydroparacumarsäure, liefern beim Erhitzen mit Kalihydrat Essigsäure und je eine Oxybenzoësäure, die erstere Salicylsäure, die letztere Paraoxybenzoësäure. Es schien mir von Interesse, dieselbe Reaction auch mit Phloretinsäure zu wiederholen, um dadurch Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen. Erhitzt man Phloretinsäure mit überschüssigem Kalihydrat (1 Th. Säure auf 5—6 Th. KHO) anhaltend, zieht dann die angesäuerte Masse mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die nach dem Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle als vollkommen farblose Prismen erscheinen. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel $C_7H_6O_3$.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 11,4 p.C. Wasser, und die getrocknete gab bei der Analyse:

	$C_7H_6O_3$	Gef.
C	60,9	60,8
H	4,3	4,3

Für die lufttrockene Säure ($C_7H_6O_3 + H_2O$) berechnen sich 11,5 p.C. Krystallwasser.

Die Reactionen, der Schmelzpunkt, der bei 210° lag, und der äussere Habitus der Krystalle charakterisiren sie als Paraoxybenzoësäure.

Beim Lösen des ätherischen Auszuges der Schmelze in Wasser und Einengen der Lösung bemerkte man ferner deutlich den Geruch nach Essigsäure.

Diese Thatsache erscheint bemerkenswerth, wenn man sich eine Vorstellung von der Constitution dieser isomeren Säuren zu machen bestrebt ist.

Betrachtet man dieselben nach den jetzt herrschenden

Digitized by Google

Theorien, so erscheint zunächst, dass alle nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten und ferner, dass bei der Oxydation mit Kali wie bei der mit Salpetersäure, die Länge der Seitenkette ohne Einfluss auf das Endproduct ist, indem sich die Seitenkette auf COOH reducirt*). Wären mehrere Seitenketten vorhanden, so würden sie entweder alle in COOH übergehen, die enstehenden Säuren müssten dann mehr Kohlenstoff enthalten und zwei- oder dreibasisch sein; oder wenn die Seitenketten auch nicht sämmtlich oxydirt werden, müssten sie jedenfalls als solche erhalten bleiben, da bei dem Oxydationsprocesse durch Kali ein Auslösen derselben und eine Substitution durch Wasserstoff nicht wohl angenommen werden kann.

Es erscheint nun eigenthümlich, dass nach dieser Auffassung zwei Säuren, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_5O_2\end{cases}$, existiren, welche beide durch Oxydation Paraoxybenzoësäure liefern, während man vielmehr erwarten sollte, dass von den drei Oxyphenylpropionsäuren jede einer der drei bekannten Oxybenzoësäuren entsprechen sollte.

In dem mir soeben zugekommenen 7. Hefte der Zeitschrift für Chemie 1869 haben Buchanan und Glaser in ihrer interessanten Abhandlung über die Synthese der Hydroparacumarsäure der letzteren Vermuthung Ausdruck gegeben und die Phloretinsäure der Orthoreihe angehörend und der Oxybenzoësäure entsprechend bezeichnet. Nach dem oben mitgetheilten Versuche ist diese Auffassung der Phloretinsäure jedoch unzulässig, und es muss die Säure noch gefunden werden, welche wirklich der Orthoreihe entspricht. Vielleicht ist es die von Rochleder neuerlich entdeckte Isophloretinsäure.

Zugleich sieht man, dass es vorläufig nicht möglich ist,

*) Unterbricht man das Schmelzen der Phloretinsäure mit Kali zu frühe, so erhält man eine Substanz, die ein Gemisch von Phloretinsäure und Paraoxybenzoësäure ist, wovon man sich leicht durch eine Schmelzpunktbestimmung überzeugen kann, aber niemals eine Säure

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_3O_2\end{cases}.$$

Digitized by Google

den eigentlichen Grund der Isomerie von Phloretinsäure und Hydroparacumarsäure anzugeben, und man muss entweder die bisherige Theorie als nicht ausreichend zur Erklärung dieser Isomerie ansehen, oder man kann sich die letztere auf die Weise erklären, dass der Rest Oxyphenyl, C_6H_4OH, verschiedene Wasserstoffe in der Propionsäure ersetzt, ähnlich wie z. B. eine α- und β-Chlorpropionsäure bekannt sind.

Versuche, die ich in dieser Richtung ausführen will, werde ich seinerzeit, wenn sie ein positives Resultat ergeben haben werden, mittheilen.

Im Anschlusse an diese Bemerkungen über die Phloretinsäure sei es mir noch gestattet, einige Worte über das Tyrosin zu sagen, einen Körper, der nach Versuchen von Hüfner als Amidophloretinsäure anzusprechen wäre.

Da die Phloretinsäure auch Paraoxybenzoësäure liefert, wie das Tyrosin, so konnte diese Ansicht noch mehr an Bedeutung gewinnen.

Das sicherste Mittel die Identität oder Nichtidentität des letzteren Körpers mit Amidophloretinsäure zu zeigen, die Darstellung derselben und der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen des Tyrosins scheiterte an der Unmöglichkeit, eine Mononitrophloretinsäure zu erhalten (wie dies schon Hlasiwetz gefunden hatte), aus der dann eine Amidosäure hätte gebildet werden können.

Gegen die Ansicht Hüfner's, ebenso wie gegen meine eigene frühere, wornach das Tyrosin als $C_6H_3\begin{cases}OH\\NHC_2H_5,\\COOH\end{cases}$ Aethylamidoparaoxybenzoësäure betrachtet wurde, spricht das Verhalten amidirter aromatischer Säuren gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nämlich keineswegs die Gruppe NH_2 durch H ersetzt, sondern die Reaction verläuft entweder unter Substitution von OH statt NH_2 oder unter weitergehender Zersetzung, wobei braune, grösstentheils nicht krystallisirende Producte erhalten werden. Ich habe diese Versuche mit Amidobenzoësäure, Amidoparaoxybenzoësäure,

Digitized by Google

Amidosalicylsäure und Amidophenylpropionsäure (Amidohydrozimmtsäure) angestellt.

Die erstgenannte Amidosäure liefert dabei sehr wenig Oxybenzoësäure neben viel einer unkrystallisirbaren, schmierigen Masse, aber keine Benzoësäure. Die zweite und dritte scheinen überhaupt grösstentheils flüchtige Producte zu geben, allerdings neben Spuren von Paraoxybenzoësäure resp. Salicylsäure*) und einer kleinen Menge durch Blei fällbarer Substanz. Die Amidohydrozimmtsäure giebt dagegen neben Essigsäure eine sehr reichliche Menge von Paraoxybenzoësäure fast ohne andere Nebenproducte**). Es scheint daher als ob eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche beim Schmelzen in COOH verwandelt wird, auch Ersetzung von NH_2 durch OH begünstige.

Ich habe absichtlich auch eine Amidosäure mit kohlenstoffreicherer Seitenkette zu diesen Versuchen gewählt, um mich zu überzeugen, dass auch in diesem Falle keine Rücksubstitution von H statt NH_2 eintrete, wie man vielleicht einwerfen könnte, wenn nur die drei erstgenannten Amidosäuren der Behandlung mit Kalihydrat unterzogen worden wären. Denn die Ansicht war von vorneherein nicht zu verwerfen, dass eine solche Rücksubstitution bei solchen Substanzen eher

---

*) Diese Spuren konnten eben so leicht der Nitrirung und Amidirung entgangen und daher nicht aus den Amidosäuren durch Kali entstanden sein.

**) Die Säure, auf gewöhnliche Weise aus der geschmolzenen Masse gewonnen, zeigte schon vor dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure. Um zu erfahren, ob sich nicht doch vielleicht eine Spur Benzoësäure gebildet hatte, wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Nachdem derselbe von den ungelösten Krystallen abgegossen und verdampft war, blieb im Schälchen ein fast unwägbarer Rückstand, der beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern ein Paar feine Nädelchen als Sublimat lieferte, die aber nicht Benzoësäure, sondern der Eisenreaction nach Salicylsäure waren, welche aus Spuren einer der Hauptmasse beigemengten isomeren Amidosäure entstanden sein musste. Die Hauptmasse der ungelösten Paraoxybenzoësäure wurde aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dadurch ganz rein erhalten. Bei der Analyse gab die bei 100° getrocknete Substanz: C 60,9, H 4,5 p.C.; die lufttrockene verlor 11,7 p.C. Wasser; ber. C 60,9, H 4,3, H_2O 11,5 p.C.

Digitized by Google

eintreten könne, weil der freiwerdende Sauerstoff leichter die Nebenkette als den Benzolkern oxydirt. Der Versuch hat, wie ersichtlich ist, gezeigt, dass diese letztere Ansicht nicht haltbar ist.

Reines Tyrosin liefert aber fast ganz genau die theoretische Menge Paraoxybenzoësäure, welche die Gleichung verlangt.

Nimmt man nun diese Thatsachen zu Hilfe, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass das Tyrosin als eine Oxyphenylamidopropionsäure zu betrachten ist, womit seine Eigenschaften, seine Entstehung neben anderen Amidosäuren der fetten Säurereihe, und auch die Beobachtung von Hüfner übereinstimmt, dass es mit Jodwasserstoff nur Ammoniak liefert. Geht die Zersetzung, wie Hüfner annimmt, weiter, so wird sich unter Kohlensäureausscheidung allerdings Phlorol oder ein Isomeres bilden können. Die Basis, welche Schmitt und Nasse durch vorsichtiges Erhitzen aus Tyrosin erhalten haben, wäre dann natürlich nicht Amidophlorol $C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\C_2H_5\end{cases}$ (Hüfner), sondern $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4NH_2\end{cases}$. Der Unterschied der letzteren Formel von der der genannten Chemiker, $C_6H_4\begin{cases}OH\\NHC_2H_5\end{cases}$, bestünde darin, dass der Stickstoff nicht direct mit dem Benzolkerne verbunden, sondern an die Seitenkette angelagert wäre. Eine Behandlung dieser Basis mit Oxydationsmitteln, wobei, wenn die von mir mitgetheilte Ansicht richtig ist, wahrscheinlich Paraoxybenzoësäure entstehen musste, konnte genaueren Aufschluss über ihre Constitution geben.

Ich habe daher aus reinem Tyrosin die Basis von Schmitt und Nasse dargestellt, und sie mit Kalihydrat erhitzt.

Die Substanz verschmilzt nicht ganz leicht, es scheiden sich anfangs dunkle ölige Tropfen an der Oberfläche der Schmelze aus, nach und nach verschwinden sie, man nimmt den Geruch nach Ammoniak wahr, und die Masse fängt beträchtlich zu schäumen an. In diesem Zeitpunkte unterbricht man die Reaction, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt

Digitized by Google

mit Aether, der nach dem Abheben und Verdunsten Krystalle hinterlässt, die leicht als Paraoxybenzoësäure erkannt werden. Nach dem Umkrystallisiren zeigten sie einen Schmelzpunkt von 210—211° und genau dieselbe Krystallgestalt, wie die reine Paraoxybenzoësäure. Dies Verhalten zeigt deutlich, dass nicht die Gruppe $NH.C_2H_5$, sondern $C_2H_4.NH_2$ Wasserstoff im Benzolkerne substituirt.

Aus den früheren Auseinandersetzungen ist es ferner ersichtlich, dass das Tyrosin ebenso gut von der Hydroparacumarsäure als von der Phloretinsäure durch Substitution von NH_2 in der Seitenkette abgeleitet werden kann.

Trotzdem, dass bisher alle Versuche, die ich zur Synthese des Tyrosins angestellt habe, vergeblich waren, beabsichtige ich dennoch dieselben auf Grundlage der so eben mitgetheilten Anschauungsweise fortzusetzen.

LIX.

Ueber die Sulfoxybenzoësäure.

Von

Carl Senhofer.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 60.)

Die Sulfoxybenzoësäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoësäure hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der Ueberführung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure; auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoësäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen. Die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoësäure enthielt. Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so dass die Temperatur darin circa 100° erreichte.

Digitized by Google

Die Einwirkung geht anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe, schliesst aber allmählich die noch unzersetzte Oxybenzoësäure so ein, dass es nur schwierig gelingt, die Reste der letzteren zu zersetzen.

Wenn neue Mengen wasserfreier Schwefelsäure keine merkliche Einwirkung mehr zeigen, wird die ganze Masse, bestehend aus gebildeter Sulfoxybenzoësäure, unzersetzter Oxybenzoësäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10—12fachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschiedene grünbraune Farbe.

Durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt man die Oxybenzoësäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlensaurem Baryt gekocht, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat der gelöste Baryt möglichst genau wieder mit Schwefelsäure ausgefällt; doch erwies sich diese Methode als nicht geeignet zur Darstellung der freien Säure, da dieselbe sich stets stark aschenhaltig zeigte. Ein besseres, wenn gleich auch nicht vollkommen entsprechendes Resultat erzielt man dadurch, dass man die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Blei ausfällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, den dadurch entstehenden fleischrothen Niederschlag, nachdem er zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen wurde, mit heissem Wasser anrührt und mehrere Stunden, während er auf 100° erhitzt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist goldgelb und giebt, nachdem man sie im Wasserbade ziemlich stark eingedampft und dann längere Zeit sich selbst überlassen hat, schmutziggelbe Krystallkrusten.

Die so dargestellte Säure enthält noch ziemlich viel Asche, kann aber davon zum grössten Theil befreit werden, indem man sie wiederholt gut getrocknet mit einer Mischung von 1 Th. Alkohol und 2 Th. Aether behandelt, worin sich die reine Substanz, wenn auch schwierig, löst, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in zeisiggrünen, nadelförmigen Krystallen. Sie

Digitized by Google

wird im unreinen Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigenschaft in geringerem Maasse. Mit Eisenchlorid giebt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet.

Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfliesslich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Aether ist sie fast ganz unlöslich. Das Wasser verliert sie erst bei 160°.

Die Analyse ergab:

	Ber.	Gef.
C	38,07	37,83
H	2,74	2,93
S	14,69	14,49

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinem genügenden Resultat, da die Substanz zu schwierig lufttrocken zu erhalten ist. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Trocknen einen Wasserverlust, der annähernd $1^1/_2$ H_2O entspricht.

Die reine Säure schmilzt bei 208° zu einer schwarzen breiigen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt. Es entspricht getrocknet der Formel, $C_7H_4BaSO_6$.

	Ber.	Gef.
C	23,79	23,58
H	1,13	1,21
S	9,06	8,94
Ba	38,81	38,64

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 160° in Procenten 20,81, für $4^1/_2$ H_2O berechnet 20,36.

Das *Barytsalz* war aus dem anfangs erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoxybenzoësäure nach Entfernung der Oxybenzoësäure durch Aether, durch Absättigen desselben mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze erhalten worden.

Es tritt dabei vorübergehend eine rothe Färbung ein, die von Spuren den Baryt verunreinigenden Eisens herrührt und wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist.

Der gebildete Niederschlag von kohlen- und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen ent-

Digitized by Google

fernt, da auch der sulfoxybenzoësaure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

Die abgelaufene Flüssigkeit zeigt eine hellrothgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur anfangs drusig vereinigte kleinere, später grössere, gleichmässiger ausgebildete prismatische Krystalle von mehr oder weniger röthlicher Farbe.

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Aetzbaryt-Zusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschuss durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene, fast wasserhelle Flüssigkeit giebt beim Verdunsten schön farblose, durchsichtige, 2—3 Linien lange Krystalle, die an der Luft bald opak werden und sich dann leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen. Ihre Lösung giebt gleich der freien Säure eine rothe Eisenreaction, die beim Stehen etwas verblasst.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende fleischrothe Niederschlag ist voluminös, wird beim Stehen unter der Flüssigkeit wenig dichter und trocknet zu einer amorphen, blassrothen, lockeren Masse ein. Sein Bleigehalt entspricht der Formel $C_{14}H_6Pb_3S_2O_{12}$, es ist daher ein basisches Salz, worin auch der Hydroxylwasserstoff durch Blei ersetzt ist. Gefunden 58,59, berechnet 59,08 p.C. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässerige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird anfangs rasch gelöst, ohne dass sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit ändert. Nachdem das Filtrat stark eingeengt und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. Im Wasser ist es zerfliesslich, und seine Lösung giebt mit Eisenchlorid gleichfalls eine weinrothe Reaction.

Es ist ein saures Salz, das, wie die Cadmiumbestimmung zeigt, getrocknet der Formel, $2(C_7H_5SO_6)Cd$, am nächsten kommt.

Digitized by Google

Gefunden 21,98 p.C. Cadmium. Die obige Formel verlangt 20,51.

Die lufttrockene Substanz gab bei 125° getrocknet 12,84 p.C. Wasser. Der Formel, $2(C_7H_5SO_6)Cd + 2H_2O$, entspricht 13,59 p.C.

Wie man aus den Zahlen ersieht, war die Substanz wahrscheinlich mit etwas des neutralen Salzes verunreinigt.

Die *Salze der Alkalien* zur Analyse darzustellen, versuchte ich auf zwei Wegen, einmal durch Absättigung der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselzersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalz, doch erhält man beim Eindampfen stets syrupartige Massen, die namentlich im ersteren Falle sich stark bräunten und in keine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnten.

LX.

Beiträge zur Kenntniss des Methylaldehyds.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1869, p. 862.)

Unter diesem Titel habe ich vor anderthalb Jahren (am 14. October 1867) der Akademie der Wissenschaften*) einige Beobachtungen mitgetheilt, welche gelegentlich eines Vorlesungsversuchs über die Oxydation des Methylalkohols angestellt worden sind. Ich hatte nämlich gefunden, dass sich beim Auftreffen eines mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstroms auf einer glühenden Platinspirale ein Körper bildet, den ich seiner Entstehungsweise und Eigenschaften nach als den Aldehyd der Methylreihe ansprechen zu dürfen glaubte. Diese Auffassung stützte sich, da es mir nicht gelungen war, den in Rede stehenden Körper im reinen Zustande zu isoliren, zumal auf seinen leichten Uebergang in Ameisensäure sowie in eine schön krystallisirte Schwefelverbindung von der For-

*) Dies. Journ. **103**, 246.

Digitized by Google

mel CH_2S, welche sich ihrer Zusammensetzung nach als ein Sulfaldehyd der Methylreihe darstellte.

Meine Mittheilung schloss mit den Worten:

„Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicherweise ein Aldehyd von höherem Molekulargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass ein Körper von der Zusammensetzung CH_2S, dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Herrn Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefasst worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind."

In ganz ähnlichem Sinne hatte ich mich schon früher in einem am 30. September der „Royal Society" in London vorgelegten Aufsatze*) ausgesprochen.

„Eine eingehendere Erforschung des Methylaldehyds und seiner Abkömmlinge," so schliesst der Aufsatz, „bleibt noch auszuführen. Es ist absolut nothwendig, die Sauerstoffverbindung zu isoliren und ihre Dampfdichte zu nehmen, damit auf diese Weise ihr Molekulargewicht festgestellt werde. Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit sich die Aldehyde polymerisiren, so wirft sich die Frage auf, ob der bei der langsamen Verbrennung des Methylalkohols gebildete Aldehyd durch die Formel CH_2O oder ein Multiplum dieser Formel ausgedrückt wird. Eine ähnliche Bemerkung gilt auch für den geschwefelten Abkömmling desselben. Es verdient erwähnt zu werden, dass eine mit dem Methylaldehyd isomere Verbindung, das Dioxymethylen $C_2H_4O_2$ des Herrn Butlerow, bereits bekannt ist, und dass auch eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung CH_2S von Herrn Aimé Girard dargestellt worden ist."

*) Hofmann, Proceedings of the R. Soc. 16, 166.

Digitized by Google

Für die Wahrscheinlichkeit der Identität des bei der Oxydation des Methylalkohols entstehenden Körpers und der aus demselben abgeleiteten Schwefelverbindung beziehungsweise mit dem Dioxymethylen des Herrn Butlerow und dem schwefelhaltigen Reductionsproduct des Herrn Aimé Girard hat sich auch später (28. Januar 1868) Herr Geuther*) ausgesprochen, dem meine schon früher in diesem Sinne gemachten Andeutungen unbekannt geblieben waren.

Da die hier vorliegende Frage durch Versuche, die ich in den letzten Monaten angestellt habe, zu einem zeitweiligen Abschluss gekommen ist, so möchte ich einigen kurzen Bemerkungen über diesen Gegenstand, die ich vor einiger Zeit der deutschen chemischen Gesellschaft vorgelegt habe, heute noch eine Erweiterung geben.

Die ersten Versuche, den Methylaldehyd aus dem rohen Product abzuscheiden, welches sich beim Ueberleiten von Luft und Holzgeistdämpfen über eine glühende Platinspirale bildet, schlugen gänzlich fehl. Destillirt man dieses Product selbst bei sehr gelinder Temperatur, so hat man schliesslich einen Theil des Silbersalze reducirenden Körpers in dem Destillate, einen anderen Theil in dem Rückstande der Operation. Auf den Siedepunkt der Flüssigkeit (Wasser und Holzgeist) scheint die Gegenwart des in derselben aufgelösten Methylaldehyds ohne allen Einfluss zu sein.

Zu einem etwas besseren Ergebniss gelangte ich, als eine grössere Menge des Rohproducts unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft wurde. In diesem Falle blieb eine kleine Quantität einer gelblich weissen, amorphen Substanz zurück, deren Menge indessen gar nicht im Verhältniss zu dem Volum und der Concentration der angewendeten Flüssigkeit stand.

Diese Substanz zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften, die Herr Butlerow**) dem Dioxymethylen beilegt. Namentlich erwies sich dieselbe, obwohl durch Verdampfen einer wässrig alkoholischen Lösung erhalten, dennoch in Wasser und Alkohol, ebenso in Aether unlöslich. Um mit Sicherheit

*) Geuther, Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 159.

**) Butlerow, dies. Journ. 78, 352.

Digitized by Google

zu entscheiden, ob hier derselbe Körper vorlag, welchen Herr Butlerow unter den Händen gehabt hatte, wurde die durch Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und gleichfalls *in vacuo* abgedampft. Enthielt dieselbe Dioxymethylen, so musste die charakteristische unter dem Namen *Hexamethylenamin* von Herrn Butlerow*) beschriebene Verbindung erhalten werden. Beim Eindampfen verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in einen braunen Syrup, aus dem sich in der That nach längerem Stehen farblos durchsichtige, sehr gut ausgebildete Rhomboëder von grossem Glanze absetzen, welche alle Eigenschaften des Hexamethylenamins besitzen, wie sie Herr Butlerow beschreibt: Löslichkeit in Wasser, geringere Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Aether, eigenthümlicher, wenig angenehmer Geruch nach Methylamin, Bildung eines krystallisirenden Chlorids und eines blassgelben, schwach krystallinischen Platinsalzes. Durch die Güte des Herrn Butlerow war ich in den Stand gesetzt, die so gebildete Base mit dem von ihm dargestellten Hexamethylenamin zu vergleichen. Um indessen jeden Zweifel zu verbannen, wurde das Platinsalz der Base analysirt. Die erhaltenen Platinprocente entsprechen der Formel

$$2(C_6H_{12}N_4,HCl),PtCl_4,$$

welche den untersuchten Körper als das Platinsalz des Hexamethylenamins charakterisirt**). Herr Butlerow hat ein Chlorid von der Zusammensetzung

$$C_6H_{12}N_4,HCl$$

analysirt.

Nach diesem Ergebniss konnte die Identität des aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols, schliesslich durch Abdampfen im starren Zustande erhaltenen Körpers mit dem Dioxymethylen wohl nicht länger beanstandet werden. Ich kann gleichwohl noch einen weiteren Beweis für diese Identität anführen.

---

*) Butlerow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, 322.

**) Das Hexamethylenamin bildet auch eine wohlkrystallisirte Verbindung mit salpetersaurem Silber, die sich beim Erwärmen schwärzt und zersetzt. Die Silberprocente schwanken zwischen 38,16 und 40,75.

Digitized by Google

Behandelt man das Dioxymethylen mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure, gerade so wie ich früher die Methylaldehyd enthaltende Flüssigkeit behandelt hatte, so verwandelt sich dieser Körper in dieselbe schön krystallisirte schwefelhaltige Verbindung, die ich früher als den Sulfaldehyd der Methylreihe bezeichnet habe.

Das zu dem Versuche angewendete Material war theilweise nach dem von Herrn Butlerow angegebenen Verfahren aus Jodmethylen, theilweise nach der von Herrn Heintz*) aufgefundenen Methode aus glykolsaurem Kalk dargestellt. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass die Leichtigkeit, mit der man sich grössere Mengen Monochloressigsäure und mithin auch Glykolsäure verschafft, letztere Säure als ergiebigste Quelle für den in Rede stehenden Körper bezeichnet, obwohl die Ausbeute nur wenige Procente der angewendeten Glykolsäure beträgt. Für meine Versuche mit dem Dioxymethylen habe ich mich mit Vorliebe des von Heintz angegebenen Verfahrens bedient.

Der aus dem Dioxymethylen dargestellte Schwefelkörper besitzt denselben Schmelzpunkt (216°) wie der aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols entstandene. Derselbe Schmelzpunkt gehört auch dem von Herrn Aimé Girard**) durch die Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff gewonnenen Körper, sowie auch der Verbindung an, welche von Herrn Husemann***) durch Erhitzen von Jodmethylen mit Natriumsulfid erhalten worden ist. Ich habe um diese Untersuchung zu vervollständigen beide Körper dargestellt und kann mich mit Bestimmtheit für ihre Identität mit den aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols sowie aus dem Dioxymethylen erzielten Schwefelverbindungen aussprechen. Dass der Sulfaldehyd sich auch bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf die Senföle und selbst auf Schwefelcyankalium bildet, habe ich bereits in einem früheren Aufsatze†) mitgetheilt.

*) Heintz, Ann. d. Chem. u. Pharm. **138**, 40.

) Aimé Girard, Ann. d. Chem. u. Pharm. **100, 306.

***) Husemann, dies. Journ. **90**, 222.

†) Dies. Journ. **105**, 257.

Digitized by Google

Dass man einen Körper von den Eigenschaften des Dioxymethylens, welcher bei 152° schmilzt und bei noch höherer Temperatur siedet, nicht als den normalen Methylaldehyd, CH_2O, ansprechen kann, dass auch die bei 216° schmelzende Schwefelverbindung nicht durch die Formel CH_2S ausgedrückt wird, liegt auf der Hand. Diese Substanzen sind offenbar polymere Methylaldehyde, den in der Aethylreihe und anderen Reihen beobachteten Aldehyden von höherem Molekulargewicht entsprechend.

Wenn wir aber das Dioxymethylen ohne Bedenken als einen polymeren Methylaldehyd gelten lassen, so folgt daraus nicht, dass sich dasselbe direct bei der Oxydation des Methylalkohols bilde. Es sprechen ganz gewichtige Gründe dafür, dass dieser polymere Methylaldehyd ein secundäres Product ist, entstanden aus dem Körper CH_2O, dem Methylaldehyd *par excellence*, welcher beim Auftreffen von Luft- und Holzgeistdämpfen auf der glühenden Platinspirale erzeugt wird.

Man erinnere sich, dass dieses directe Product ein in Wasser und Alkohol vollkommen löslicher Körper ist, während sich das Dioxymethylen in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich zeigt. Es mag hier ferner erwähnt werden, dass das Dioxymethylen einen nur äusserst schwachen Geruch besitzt, während die bei der Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit einen penetranten Aldehydgeruch zeigt.

Die Annahme, dass das directe Oxydationsproduct des Holzgeistes der normale Methylaldehyd sei und dass sich derselbe erst später polymerisirte, um in Dioxymethylen überzugehen, findet eine Stütze in der Gasvolumgewichtsbestimmung des Dioxymethylens, welche ich gelegentlich einiger Bemerkungen über „Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere" vor einiger Zeit der chemischen Gesellschaft kurz mitgetheilt habe*). Für diesen Körper hatte Herr Butlerow in einer nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren ausgeführten Bestimmung das Gasvolumgewicht 29,8 gefunden und darauf hin die Formel

$$C_2H_4O_2$$

*) Ber. d. chem. Ges. zu Berlin 1868, p. 201.

Digitized by Google

aufgestellt, welche das theoretische Gasvolumgewicht 30 verlangt. Es ist dieses in der That die *einzige* experimentale Grundlage für das angenommene Molekulargewicht des fraglichen Körpers und die Auffassung desselben als Dioxymethylen.

Bei einer erneuten Bestimmung des Gasvolumgewichts bin ich zu einem wesentlich verschiedenen Ergebnisse gelangt, insofern drei Gasvolumgewichtsbestimmungen des bisher mit dem Namen Dioxymethylen bezeichneten Körpers, die Zahlen

15,37 14,94 14,69

geliefert haben, welche unzweideutig darauf hinweisen, dass die Molekulargrösse desselben nur halb so gross ist, als sie sich aus dem Butlerow'schen Versuche ergeben hat, dass also dem Körper im Gaszustande die Formel

CH_2O

zukommt, welche das Gasvolumgewicht 15 verlangt und den normalen Aldehyd der Methylreihe darstellt.

Das Product, mit welchem die angeführten Versuche angestellt worden sind, war aus Glykolsäure bereitet worden, und es war also um einen letzten etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen, nur noch nöthig, die Gasvolumgewichtsbestimmung auch noch mit dem aus Jodmethylen dargestellten Körper zu wiederholen. Dieser Versuch ist seitdem von Herrn Butlerow*) selbst ausgeführt worden. Durch die abweichenden Resultate, welche ich erhalten hatte, veranlasst, hat derselbe die Dampfdichte des von ihm dargestellten Körpers von neuem genommen und ich habe das Vergnügen gehabt die von mir gefundene Zahl durch die Versuche eines so geschickten Experimentators bestätigt zu sehen. Auch Herr Butlerow bezweifelt jetzt nicht, dass der in Rede stehende Körper im *gasförmigen* Zustande den Normalaldehyd des Methylalkohols darstellt.

Da sich nun die Oxydation des Methylalkohols in dem von mir zuerst beschriebenen Versuche, nämlich beim Zusammentreffen von Luft und Holzgeistdämpfen auf glühender Platinspirale im *gasförmigen* Zustande vollendet, so war ich,

*) Butlerow, Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 90.

Digitized by Google

indem ich den gebildeten Körper als den normalen Methylaldehyd auffasste, von der Wahrheit doch nicht ganz so weit entfernt, als einige Chemiker anzunehmen geneigt gewesen sind.

Dass wir den Methylaldehyd, je nachdem wir ihn in starrer oder gasförmiger Form betrachten, ganz abgesehen von den ungleichen Aggregatzuständen, in zwei wesentlich von einander verschiedenen Molekularzuständen vor uns haben, dürfte nach den gegebenen Erläuterungen nicht bezweifelt werden. Uebrigens ist ja die Gruppe der Aldehyde vor allen übrigen Körperclassen durch die Vorliebe ausgezeichnet, mit der sich ihre Glieder in verschiedenen Molekularverdichtungen bewegen, und es kann daher nur der etwas plötzlich mit dem Aggregatzustandswechsel durch die Wärme bewirkte Uebergang aus einer Molekularverfassung in die andere auf den ersten Blick überraschen. Allein dieser Uebergang erfolgt gar nicht so rasch, als man versucht sein könnte zu glauben.

Es sei mir gestattet, hier noch eine Beobachtung anzuführen, welche ich bei den Volumgewichtsbestimmungen mehrfach Gelegenheit hatte zu machen. Wenn man die Dampfdichte eines Körpers in der Barometerleere genommen hat, so kehrt das Niveau der Quecksilbersäule in der Regel, sobald der Apparat erkaltet ist, also im Laufe von 1 bis $1^1/_2$ Stunden, wieder zu dem Punkte zurück, den es vor dem Versuche eingenommen hatte. Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10 bis 12 Stunden noch immer sehr viel niedriger, und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden, ein unverkennbarer Beweis, dass der Aldehyd nur langsam und allmählich von dem normalen in den polymolekularen Zustand übergeht.

Was ist nun aber eigentlich die Molekulargrösse des Methylaldehyds im starren Zustande? Hierüber lassen sich vor der Hand nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist der starre Methylaldehyd die *trimolekulare* Modification des normalen. Hierfür sprechen einige Versuche mit dem aus demselben gebildeten Schwefelkörper.

Digitized by Google

Der Sulfaldehyd bildet charakterisirende Verbindungen mit Silbernitrat und mit Platinchlorid.

Silbernitrat, der alkoholischen Lösung des Schwefelkörpers zugesetzt, erzeugt schon in der Kälte einen weissen krystallinischen Niederschlag. Wenige Versuche waren hinreichend, denselben als ein Gemenge zweier *Silberverbindungen* zu charakterisiren, von denen sich jede leicht im reinen Zustande darstellen lässt. Hat man einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat zur Fällung verwendet, und nachträglich noch den entstandenen Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat umkrystallisirt, so schiesst die gebildete Verbindung in feinen Nadeln an, welche bei der Analyse die Zusammensetzung

$$CH_2S,AgNO_3$$

zeigen. Ist dagegen der direct erhaltene Niederschlag aus reinem Wasser umkrystallisirt worden, so erhält man denselben in schön irisirenden *Blättchen*, welche die Zusammensetzung

$$3(CH_2S),AgNO_3$$

besitzen. Es ist daher wohl anzunehmen, dass der Sulfaldehyd

$$C_3H_6S_3$$

enthält, und dass die beiden erwähnten Silberverbindungen durch die Formeln

$$C_3H_6S_3,3AgNO_3 \quad \text{und}$$
$$C_3H_6S_3,AgNO_3$$

dargestellt werden.

Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des *Platinsalzes*. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid in der Kälte, so bleibt die Lösung klar, aber nach etwa 24 Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, der sich unter dem Mikroskop als ein Aggregat feiner Nadeln erweist. Durch Kochen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Schwefelkörpers wird dieser Niederschlag alsbald gebildet. Kohlenstoff- und Platinbestimmung zeigen, dass dieses Platinsalz nach der Formel

$$2C_3H_6S_3,PtCl_4$$

zusammengesetzt ist.

Digitized by Google

Wird man nach diesen Versuchen kaum anstehen, für den schwefelhaltigen Methylmetaldehyd die Formel

$$C_3H_6S_3$$

gelten zu lassen, so erlangt auch die Formel

$$C_3H_6O_3$$

für die starre Modification des Methylmetaldehyds selber einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Dem Aldehyd der Methylreihe, welcher Gegenstand dieser Bemerkungen gewesen ist, und bei dessen Untersuchung mir die Herren A. Pinner und G. Krämer werthvolle Hilfe geleistet haben, gehen einige Eigenschaften ab, die man an den Aldehyden anderer Reihen zu beobachten gewohnt ist. Eine Verbindung von Methylaldehyd mit Ammoniak, analog dem gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak, ist bis jetzt nicht erhalten worden, ebenso wenig eine Verbindung mit den primären Sulfiten des Kaliums und Natriums. Auch die dem Thialdin analoge Base habe ich mich vergeblich bemüht darzustellen. Sollte aber das Fehlschlagen dieser Versuche nicht einfach dem Umstande zuzuschreiben sein, dass man es eigentlich fast immer mit dem polymolekularen Condensationsproducte und nicht mit dem Methylaldehyd selber zu thun hat, und dass die condensirten Aldehyde auch in anderen Reihen nur wenig oder keine Neigung zeigen, die gedachten Abkömmlinge zu liefern?

Schliesslich mag hier noch auf die Thatsache hingewiesen werden, dass die stickstoffhaltige Base, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Wasserausscheidung aus dem starren Methylaldehyd entsteht, durch die Einwirkung von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Ammoniak und Methylaldehyd übergeführt wird. Es ist dies eine Eigenschaft der durch Ammoniak aus den Aldehyden gebildeten Körper. Jedermann weiss, wie leicht sich das aus dem Benzaldehyd gebildete Hydrobenzamid durch Säuren wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zurückverwandeln lässt.

Auch die von Hrn. Heintz beobachtete Entstehung des Methylaldehyds aus Glykolsäure ist eigentlich nur die Wiederholung einer längst bekannten Aldehydbildung, weiss man

Digitized by Google

ja doch, dass die Milchsäure unter Kohlenoxydentwickelung in den Aldehyd *par excellence* übergeht.

$$\underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}} = CO + H_2O + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aethylaldehyd}}.$$

$$\underbrace{C_2H_4O_3}_{\text{Glykolsäure}} = CO + H_2O + \underbrace{CH_2O}_{\text{Methylaldehyd}}.$$

Bei dem Zutreffen so vieler und so verschiedener Analogien, wird man wohl einem Gase, dem Analyse und Volumgewichtsbestimmung unzweifelhaft die Formel

$$CH_2O$$

zuerkennen, einem Gase, welches sich durch Oxydation des Methylalkohols bildet und durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergeht, welches den charakteristischen Geruch der Aldehyde besitzt und Silbersalze mit noch grösserer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt als der Aethylaldehyd, einem solchen Gase wird man seine Ansprüche auf Rang und Titel eines Normalaldehyds der Methylreihe nicht länger bestreiten wollen, selbst wenn es nicht gelingen sollte, die zugehörige Verbindung mit einem primären Alkalisulfit oder das Thialdin der Reihe darzustellen. Ist es doch bisher niemand eingefallen, die Homologie der Ameisensäure mit der Essigsäure zu bezweifeln, obwohl man weder das Ameisensäureanhydrid, noch die Thioameisensäure darzustellen im Stande gewesen ist.

LXI.

Synthese aromatischer Säuren.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 68, p. 1298.)

Zu den verschiedenen Methoden, in organische Kohlenwasserstoffe, speciell in solche der aromatischen Reihe, den Kohlensäurerest (COOH) einzuführen, hat der Vf. eine neue hinzugefügt, welche darin besteht, dass man auf ein Gemisch

Digitized by Google

des Chlorürs oder Bromürs des Kohlenwasserstoffs und Chlorkohlensäureäther Natrium einwirken lässt.

Indem nun das Halogen durch das Natrium weggenommen wird, verbinden sich die beiden Reste zu dem Aethyläther einer Säure, welche ein Kohlenstoffatom mehr enthält als der angewandte Kohlenwasserstoff.

Benzoësäure wurde aus Benzol nach der angedeuteten Methode in folgender Weise erhalten.

90 Grm. Monobrombenzol und 60 Grm. Chlorkohlensäureäther wurden mit 3,5 Pfd. einprocentigem Natriumamalgam während mehrerer Tage auf 100—110° erhitzt. Neben Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelte sich noch ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches der Vf. für Chloräthyl hält. Wird dabei mit geschlossenen Gefässen operirt, so ist es, um Explosion zu vermeiden, erforderlich, den angehäuften Gasen von Zeit zu Zeit freien Austritt zu verschaffen. Der Process kann als beendigt angesehen werden, wenn über dem beweglich gewordenen Quecksilber keine Flüssigkeit mehr zu bemerken ist. Das Ganze wird zunächst mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen. Der bei 150° bleibende Retortenrückstand besteht zum grössten Theil aus Benzoësäureäther, der mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Nach Verdampfung des Alkohols auf dem Wasserbade konnte aus der in Wasser gelösten Masse durch Zusatz von Salzsäure die Benzoësäure als weisse krystallinische Masse abgeschieden werden. Nachdem sie durch Umkrystallisation aus Wasser und Sublimation von den anhaftenden Verunreinigungen befreit war, wurde der Schmelzpunkt der Säure bei 120° und ihr Siedepunkt bei 244—246° beobachtet.

Der Bildungsprocess des Benzoësäureäthers wird durch nachstehende Gleichung verdeutlicht:

$$C_6H_5Br + Cl(CO)OC_2H_5 + 2Na = C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Auf ganz analoge Weise habe ich die Synthese der Toluylsäure bewerkstelligt.

102 Grm. Bromtoluol, dessen Siedepunkt zwischen 178 bis 185° lag, wurden in einem geräumigen Kolben mit 60 Grm.

Digitized by Google

Chlorkohlensäureäther und 4,5 Pfd. einprocentigem Natriumamalgam in der Art erhitzt, dass der Kolben in eine kochende Salzlösung getaucht, mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand. Nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit verschwunden war, nahm man die Umsetzungsproducte mit Aether auf und destillirte, bis die Temperatur auf 180° gestiegen war. Es hinterblieb der Aethyläther der Toluylsäure, welche in derselben Weise abgeschieden und rein dargestellt wurde, wie die Benzoësäure. Der Schmelzpunkt der gereinigten Säure lag bei 176—177°.

Die Bildung der Toluylsäure resp. ihres Aethyläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + ClCOC_2H_5 + 2Na = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOC_2H_5\end{cases} + NaCl + NaBr.$$

Versuche mit Brombenzyl ($C_6H_5CH_2Br$) haben andere Resultate ergeben. Die Untersuchung der entstehenden Producte, welche noch nicht beendet ist, hat bis jetzt die Existenz einer complicirteren Säure nachgewiesen, deren procentische Zusammensetzung durch die Formel, $C_{15}H_{14}O_2$, ausgedrückt wird. Dieselbe ist in Wasser wenig löslich, schmilzt über 100° und besitzt einen stark aromatischen Geruch.

Der Vf. bemerkt, dass der Process nicht so glatt verläuft, wie ihn die angeführten Formeln andeuten; als Nebenproducte in nicht unbedeutendem Maasse treten Kohlensäureäther, Quecksilberphenyl und Quecksilbertoluol auf. Der Kohlensäureäther ist, wie aus den Untersuchungen von Wilm und Wischin*) hervorgeht, ein stetiges Zersetzungsproduct des Chlorkohlensäureäthers, wenn derselbe höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Das entstandene Quecksilberphenyl konnte in weissen, an der Luft sich gelb färbenden Krystallen, welche bei 120° schmolzen, isolirt werden. Vielleicht sind es gerade die angeführten Quecksilberverbindungen, welche als Zwischenproducte die Bildung der Benzoësäure und Toluylsäure vermittelt haben. Der Vf. ist zur Zeit damit beschäftigt, die aufgeworfene Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 150.

Digitized by Google

LXII.

Ueber den Stickstoffverlust bei der Runkelrübenzuckerfabrikation.

Von

Ad. Renard.

(Compt. rend. t. 68, p. 1333.)

Aus nachfolgenden Untersuchungen geht hervor, dass der Stickstoff, der in der Runkelrübe theils in Form von Proteïnsubstanzen, theils als Ammoniaksalze vorhanden ist, während der Zuckergewinnung in bedeutenden Massen unnütz verloren geht.

Um in dieser Hinsicht bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, musste eine grosse Anzahl von quantitativen Bestimmungen ausgeführt werden, indem die verschiedenen Producte der verarbeiteten Runkelrübenmasse auf ihren Stickstoffgehalt geprüft wurden. Die angewandten Methoden haben zugleich ermöglicht, die Stickstoffabnahme der Proteïnsubstanzen von derjenigen der Ammoniaksalze zu unterscheiden. Der Gesammtgehalt des Stickstoffs wurde durch Glühen mit Natronkalk bestimmt. Vermittelst Destillation mit frisch gewaschener Magnesia (Verfahren von Boussingault) ergab sich die Stickstoffmenge der Ammoniaksalze. Die Differenz der beiden Bestimmungen zeigte die Stickstoffmengen, welche von den Proteïnstoffen herrührten. Im Falle freier Kalk bei der zu untersuchenden Substanz zugegen war, musste derselbe, vor der Destillation mit Magnesia, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt werden.

Die erhaltenen Durchschnittszahlen sind in Folgendem nach Procenten aufgezeichnet:

	N der Proteïnsubst.	N der Ammoniaksalze
Runkelrübe	0,1492	0,0116
Pressrückstand	0,2768	0,0104
Saft	0,0864	0,0159
Saft nach der 1. Fällung mit CO_2 . .	0,0554	0,0094
Schaum von der 1. Fällung mit CO_2 .	0,3611	0,0030
Saft nach der 2. Fällung mit CO_2 . .	0,0498	0,0100

Digitized by Google

	N der Proteïnsubst.	N der Ammoniaksalze
Schaum von der 2. Fällung mit CO_2 .	0,1956	0,0048
Saft nach der Filtration	0,0637	0,0079
Syrup nach der 3. Operation . . .	0,3309	0,0113
Syrup nach der Filtration	0,2795	0,0211
Gekochte Masse des 1. Ablaufs . .	0,6498	0,0086
Zucker vom 1. Ablauf	0	0
Melasse vom 1. Ablauf	0,9948	0,0112
Gekochte Masse vom 2. Ablauf . .	1,1006	0,0145
Zucker vom 2. Ablauf	0,1377	0,0006
Melasse vóm 2. Ablauf	1,2640	0,0180

Wenn diese Zahlen auf die Runkelrübenmasse 100 reducirt werden, so erhält man Daten, aus deren Differenz die Stickstoffabnahme von einer Operation zur andern ersichtlich ist.

Nachfolgende Zusammenstellung giebt ein Bild von dem Verlust des Stickstoffs, welcher als Ammoniak davon geht.

	N aus der Proteïnsubst.	N aus den Ammoniaksalzen
Erste Fällung mit CO_2	0,0181	0,0068
Zweite Fällung mit CO_2	0,0050	0
Verdampfung nach der 3. Operation	0,0112	0,0062
Beim Erhitzen des 1. Ablaufs . .	0,0018	0,0032
Beim Erhitzen des 2. Ablaufs . .	0,0016	0
	0,0377	0,0162
	0,0539	

Ein Liter Saft verliert demnach 0,0539 Grm. N. Es lässt sich daraus leicht berechnen, dass eine Fabrik mit 20 Millionen Kgrm. Runkelrübenverbrauch 4386 Kgrm. schwefelsaures Ammoniak liefern könnte, wenn es gelänge, das entweichende Ammoniak auf eine geeignete Weise aufzufangen.

Digitized by Google

LXIII.

Ueber die Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs.

Von

P. Hautefeuille.

(Compt. rend. t. 68, p. 1554.)

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden dieser beiden Verbindungen habe ich mir diejenige gewählt, wo die Jodwasserstoffsäure zur Anwendung kommt. Diese Säure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von den beiden Modificationen des Schwefels und Selens in seine Bestandtheile zerlegt, indem der Wasserstoff mit dem Schwefel resp. Selen in Verbindung tritt, während das Jod im freien Zustand ausgeschieden wird.

Nach den Bestimmungen von Favre entwickelt 1 Aeq. Jodwasserstoffsäure, wenn es in freien Wasserstoff und freies Jod zerlegt wird, 4430 Wärmeeinheiten, welche bei der Bildung von Schwefelwasserstoff wieder disponibel werden, weil der Wasserstoff eine neue Verbindung eingeht. Es sind nun beim Schwefel zwei Fälle zu unterscheiden.

1) Die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel und Jodwasserstoffsäure ist mit Wärmeverbrauch begleitet, indem die entwickelte Wärme weniger als 4430 Wärmeeinheiten (Constitutionswärme der Jodwasserstoffsäure) beträgt.

2) Bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus krystallisirtem Schwefel und Jodwasserstoffsäure dagegen wird Wärme frei.

Die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs lässt sich aus folgenden, durch experimentelle Untersuchungen hervorgegangenen Daten und Beobachtungen herleiten.

Die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs ist von dem Molekularzustand des Schwefels unabhängig; es ist also von keinem Einfluss, ob derselbe aus krystallisirtem oder ungelöstem Schwefel entstanden ist.

Die Gesammtsumme der Verbrennungswärme des Schwe-

Digitized by Google

fels und des Wasserstoffs ist bei krystallisirtem Schwefel grösser als die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs; sie ist kleiner bei unlöslichem Schwefel.

Die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Schwefel verläuft bei gewöhnlicher Temperatur schnell und ohne irgend welche Nebenprocesse.

Das abgeschiedene Jod verbindet sich nicht mit dem Schwefel, wenigstens nicht in der Art, dass Wärme entwickelt wird.

Der unlösliche Schwefel lässt sich sehr schwer von Schwefelkohlenstoff vollständig befreien und trocken erhalten, so dass die mit dieser Modification erhaltenen Resultate nicht den Grad der Genauigkeit beanspruchen können, wie diejenigen mit krystallisirtem.

Die ausgeführten Wärmebestimmungen bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus oktaëdrischem Schwefel ergaben 6840 Kalorien per Aequivalent. Die entwickelte Wärmemenge beträgt somit $6840 - 4430 = 2410$ Kalorien. Die Verbrennungswärme der Elemente beträgt nach den Bestimmungen von Favre und Silbermann beim Wasserstoff 34462 und 35984 beim Schwefel. Wird von der Summe (70486) der beiden die Verbindungswärme des Schwefelwasserstoffs (2410) subtrahirt, so resultirt die Verbrennungswärme (68036) des Schwefelwasserstoffs.

Wenn die latente Wärme der Umwandlung des unlöslichen Schwefels in krystallisirten nach den Untersuchungen von Favre 3102 Kalorien beträgt, so ist die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Wasserstoff und unlöslichen Schwefel mit einer Wärmeabgabe von 712 Kalorien begleitet. Die Wärmemenge, welche somit bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus unlöslichem Schwefel vermittelst Jodwasserstoffsäure frei wird, bemisst sich dann auf 3718 Wärmeeinheiten. Der Versuch hat diese Zahl stets überschritten, indessen war die gefundene stets kleiner wie 4430. Wie schon oben bemerkt wurde, liegt der Grund der fehlerhaften Uebereinstimmung zwischen der Berechnung und den Daten des Experiments in der Schwierigkeit, sich vollständig reinen unlöslichen Schwefel zu verschaffen.

Digitized by Google

Bei der bekannten Darstellungsmethode der wässerigen Jodwasserstoffsäure aus Schwefelwasserstoff und Jod findet Wärmeentwickelung statt. Sie rührt einerseits von der Auflösung des Schwefelwasserstoffs in Wasser, andererseits von dem chemischen Processe her.

Zieht man die Auflösungswärme des Schwefelwasserstoffs mit in Rechnung, so wird die, bei der Bildung der Jodwasserstoffsäure erzeugte Wärmemenge durch 12000 Kalorien repräsentirt. Nach Favre's Untersuchungen enthält die dabei entstehende verdünnte Jodwasserstoffsäure 14475 Wärmeeinheiten weniger als ihre Componenten. Diese ganze Summe würde somit in Freiheit gesetzt worden sein, wenn der Schwefelwasserstoff bei seiner Zersetzung nicht Wärme absorbirt hätte. Die Differenz der Zahlen 14475 und 12000 = 2475, stellt jene Wärmequantität dar, welche die Vereinigung des Wasserstoffs mit der aus Wasserstoffsupersulfid erhaltbaren Modification des Schwefels entstehen lassen würde.

Die Wärmeentwickelung, welche die Zersetzung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs durch Jod begleitet, vermindert sich in dem Maasse, als die Concentration der Jodwasserstoffsäure zunimmt. Der Process wird überhaupt so lange andauern, bis das sich entwickelnde Wärmequantum auf ungefähr 5825 Kalorien herabgesunken ist. Bei noch stärkerer Concentration müsste der Theorie nach die umgekehrte Reaction stattfinden, was indessen nach den angestellten Versuchen erst beim Kochen einer höchst concentrirten Säurelösung, also eigentlich mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure erfolgt.

Um meine oben angeführten Zahlen zu controliren, habe ich die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs durch Oxydation mit einer Lösung von unterchloriger Säure bestimmt und ein mit den früheren Bestimmungen gut übereinstimmendes Resultat (68200 Kalorien) erhalten.

Die Verbrennungswärme des Selenwasserstoffs kann nach derselben Methode bestimmt werden. Sowohl das metallische Selen wie seine rothe Modification zersetzen die Jodwasserstoffsäure. Das rothe Selen geht aber während des Processes theilweise in das metallische Selen zurück, so dass ich nur

Digitized by Google

mit diesem letzteren experimentirt habe. Bei der Bildung des Selenwasserstoffs aus dem normalen Selen findet nur schwache Wärmeerzeugung statt. Der grösste Theil der Constitutionswärme der Jodwasserstoffsäure wird dabei zurückgehalten.

1 Aeq. Selenwasserstoff würde bei der Zersetzung in metallisches Selen und Wasserstoff 2700, und in rothes Selen und Wasserstoff 2140 Kalorien entwickeln.

Die Verbindung der beiden Modificationen des Selens mit dem Wasserstoff gehen somit unter Wärmeabsorption vor sich.

Wie der Schwefelwasserstoff wird auch der Selenwasserstoff durch Jod bei Gegenwart von Wasser zersetzt, wobei sich das entstehende rothe Selen mit dem überschüssigen Jod verbindet.

LXIV.

Ueber den normalen Butylalkohol.

Von

Ad. Lieben und A. Rossi.

(Compt. rend. t. 68, p. 1561.)

Man kennt gegenwärtig drei isomere Butylalkohole:

I. Der von Würtz entdeckte Gährungsbutylalkohol (Pseudopropylcarbinol), welcher ein primärer Alkohol ist, ohne indess ein wahres Homologen des Aethyl- und Propyl-Alkohols zu sein.

II. Das Aethylmethylcarbinol, ein secundärer Alkohol, den der eine von uns durch Einführung der Aethylgruppe in eine Aethylverbindung erhalten hat und welcher sehr wahrscheinlich mit dem sogenannten, durch Reduction des Erythrit mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Butylenhydrat von Luynes identisch ist.

III. Das Trimethylcarbinol von Butlerow, ein tertiärer Butylalkohol.

Schoyen hat im Jahre 1864 durch Choriren des Diäthyl die Verbindung C_4H_9Cl und aus dieser den entsprechenden

Digitized by Google

Alkohol dargestellt; die Eigenschaften dieses letztern konnte er jedoch wegen zu geringer Ausbeute nicht genügend feststellen.

Wir haben, von der Buttersäure ausgehend, durch trockene Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk den Butylaldehyd dargestellt und diesen durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung in den zugehörigen Alkohol übergeführt.

Der Aldehyd destillirt bei 75° und besitzt den charakteristischen Geruch, der dieser Körperclasse im Allgemeinen zukommt. Er ist in 27 Th. Wasser löslich und wird in dieser Lösung durch die Alkalien zersetzt, so dass man bei der Reduction mit Natriumamalgam die Flüssigkeit sorgfältig sauer halten muss.

Neben dem Alkohol entsteht noch eine kleine Menge eines hochsiedenden in Wasser unlöslichen Oels. Derselbe wurde durch Destillation und Behandlung des wässerigen Destillats mit Potasche abgeschieden und durch mehrmalige Fractionirung gereinigt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 110 — 120°. Während die Ausbeute an Aldehyd viel zu wünschen übrig lässt, beträgt diejenige des Alkohols aus dem Aldehyd 75 p.C. der berechneten Menge.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften des so erhaltenen Butylalkohols von denen der drei bis jetzt bekannten Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sowie sein chemisches Verhalten berechtigen zu der Annahme, dass es der primäre und normale Butylalkohol ist.

Er besitzt einen dem Gährungsbutylalkohol sehr ähnlichen Geruch, ist leichter als Wasser und löst sich wenig darin auf. Sein Siedepunkt liegt bei 115°, während der Gährungsalkohol bei 109° siedet.

Mit Natrium bildet er ein krystallisirbares und sehr beständiges Alkoholat. Das Jodür siedet 6 Grad höher als das bei 121° siedende Jodür des Gährungsbutylalkohols. Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali bildete sich ohne irgend welche Beimengungen reine Buttersäure.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt wie die Siede-

Digitized by Google

punkte vom Normalalkohol an bis zum tertiären Alkohol stufenweise herabsinken.

Normalalkohol siedet bei . .	115° C.
Gährungsalkohol siedet bei .	109° „
Secundärer Alkohol siedet bei	99° „
Tertiärer Alkohol siedet bei .	82° „

Dieselben Erscheinungen werden auch bei den unmittelbaren Derivaten dieser Alkohole beobachtet.

Mit dem Aethyl- und Propyl-Alkohol verglichen, ist die Gleichheit der Siedepunktsdifferenz sofort in die Augen springend.

Normal-Butylalkohol	115° C.
Normal-Propylalkohol	97° „
Normal-Aethylalkohol	78,5° C.

Bei dem anormalen Siedepunkt des Methylalkohols (66° C.) ist jedenfalls der Umstand von Bedeutung, dass die Atomgruppe (OH) mit der Gruppe (CH_3) verbunden ist, während bei den höheren Gliedern das Hydroxyl mit ($C-CH_2$) zusammenhängt.

LXV.

Ueber die Acetylderivate des Inulins.

Von

Ferrouillat und **Savigny.**

(Compt. rend. t. 68, p. 1571.)

Das Inulin der Dahlia *(Georgina purpurea)* und dasjenige der Erle *(Inula Helenium)* liefern mit Essigsäureanhydrid verschiedene Acetylderivate.

Behufs der Darstellung der beiden Inuline wurde die Wurzelmasse der beiden Pflanzen mit heissem Wasser ausgezogen und die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch eine gummiartige Substanz sich niederschlug. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite und nachher concentrirte Filtrat schied nach einiger Zeit das Inulin ab. Dasselbe wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen

Digitized by Google

und bei gelinder Temperatur getrocknet und so in Form eines leichten weissen Pulvers erhalten.

Das Inulin der Dahlia zeigt ein Drehungsvermögen von $\alpha = -26^0$, dasjenige der Erle von $\alpha = -32{,}8^0$.

Die beiden Inuline wurden neben einander folgenden vier Acetylirungsprocessen unterworfen.

Erster Versuch. 1 Th. Inulin wurde mit 1 Th. Essigsäureanhydrid und 2 Th. Eisessig eine Viertelstunde lang gekocht. Die Masse bekam im Anfang eine gelatinöse Beschaffenheit und löste sich nachher klar auf. Die Lösung blieb auf Zusatz von Wasser unverändert, auf Zusatz von Aether dagegen schied sich ein hellgelber amorpher Niederschlag ab, der mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die hellgelbe bitter schmeckende Masse ist dann wenig in Wasser und in Aether nicht löslich; Alkohol löst sie auf. Die analytischen Resultate ergaben auf je 1 At. $C_6H_{10}O_5$ $1^1/_2$ At. Acetyl, so dass die Formel des Inulins verdoppelt werden muss: $C_{12}H_{20}O_{10}$. Beide Triacetylinuline sind nach der Formel $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$ zusammengesetzt und sie unterscheiden sich nur durch ein verschiedenes Drehungsvermögen. Triacetylinulin der Dahlia $\alpha = -20^0$, Triacetylinulin der Erle $\alpha = -32^0$ C.

Zweiter Versuch. Nach viertelstündigem Kochen des Gemisches von 1 Th. Inulin und 1 Th. Essigsäureanhydrid gab die Lösung weder auf Zusatz von Wasser noch von Aether einen Niederschlag und hinterliess beim Eindunsten auf dem Wasserbade einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol und in Essigsäure enthaltendem Wasser löslichen Rückstand, der bei *Inula Helenium* die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ mit dem Drehungsvermügen $\alpha = -25^0$ und bei dem Inulin der Dahlia die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ und der Rotatiou $\alpha = -14^0$ besitzt.

Dritter Versuch. 1 Th. Inulin wurde mit 3 Th. Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Verdampfen blieb ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Rückstand. Das Inulinderivat der Erle hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$ und besass eine schwache Drehung nach rechts. Das acetylirte Inulin der Dahlia

Digitized by Google

$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$ enthält ein Acetyl weniger, ist dagegen mit einem stark prononcirten Rechtsdrehungsvermögen begabt. Bei einem zweiten gleich geleiteten Versuch wurde das Inulin der Erle in ein nahezu achtfach acetylirtes Inulin übergeführt, eine Thatsache, die dafür zu sprechen scheint, dass diesem Inulin die nämliche Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ wie dem Rohrzucker beizulegen ist.

Vierter Versuch. 1 Th. Inulin aus der Dahliawurzel wurde in einem geschlossenen Gefäss mit 2—3 Th. Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt. Es resultirten bei dieser Behandlung zwei verschiedene Acetylderivate. Das eine ist in Wasser löslich und besitzt ein Drehungsvermögen von $\alpha = +55^0$, das andere dagegen ist in Wasser unlöslich und hat ein Drehungsvermögen von $\alpha = +35{,}5^0$. Das erstere ist ein vierfach acetylirtes Inulin, während das unlösliche durch Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer Verbindung mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8$ umgewandelt worden ist, indem das daraus durch Verseifung mit kohlensaurem Natron erhaltene Product die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_8$ besass.

Das Inulin der Erle lieferte unter denselben Umständen eine schwarzbraune syrupöse Masse.

LXVI.

Ueber die Synthese von Glykosiden.

Von

P. Schützenberger.

(Compt. rend. t. 69, p. 350.)

Mit dem Namen Glykoside bezeichnet man allgemein die zusammengesetzten Aether der Zuckerarten, die als mehratomige Alkohole betrachtet werden. Bis jetzt gelang die Synthese von Glykosiden nur mit einigen einbasischen organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, Benzoësäure), und zwar:

1) durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile (Zucker und Säurehydrat), die man längere Zeit bei einer

Digitized by Google

zwischen 100 und 120° liegenden Temperatur auf einander wirken liess (Berthelot);

2) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Zuckerarten (Schützenberger).

Die zweite Methode ist zwar weniger allgemein als die erste, hat aber den Vortheil, in sehr kurzer Zeit eine vollständige Umsetzung zu bewirken.

Ich habe die leichte Darstellbarkeit der Essigsäureäther der Zuckerarten zu benutzen gesucht, um daraus durch doppelte Zersetzung complicirter zusammengesetzte Glykoside zu erhalten, die den natürlich vorkommenden, wie z. B. dem Salicin, Amygdalin, Quercetin, Rhamnin etc. näher stehen. Bis jetzt habe ich dabei folgende Beobachtungen gemacht:

1) Beim Erwärmen eines Gemisches von Natriumsaligenin, $C_{14}H_{13}NaO_3$, und Triacetyl-Traubenzucker mit Benzol, bis zum Siedepunkte des letzteren, bildet sich Monacetyl-Saliretin, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$, Traubenzucker-Natron oder ein analoges Salz, essigsaures Natron und eine geringe Menge eines Körpers, der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Saliretin und Traubenzucker gespalten wird, in Wasser, Alkohol und Benzol löslich ist und durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird. Mit Diacetyl-Traubenzucker und Diacetyl-Rohrzucker erhält man ähnliche Resultate. Der acetylirte Zucker und das Natriumsaligenin tauschen hierbei einfach ihr Acetyl und ihr Natrium aus; nur ein kleiner Theil zersetzt sich in anderer Weise in essigsaures Natron und ein Glykosid, das die Elemente des Saligenins enthält.

2) Vortheilhaftere Resultate erhält man beim Erwärmen eines Gemisches von Acetyl-Traubenzucker und der Bleiverbindung des Saligenins mit Wasser. Das Saligenin-Glykosid bildet sich dabei in weit grösserer Menge. Ich konnte es jedoch nicht in krystallisirter Form erhalten, weiss also nicht, ob ich einen einheitlichen und bestimmten Körper unter den Händen hatte und gebe daher nicht viel auf das Resultat der Analyse desselben.

3) Erhitzt man eine wässerige Lösung von Acetyl-Rohrzuker mit der Bleiverbindung des Rhamnetins, so bildet sich essigsaures Bleioxyd und ein gefärbtes Glykosid, welches in

Digitized by Google

Wasser und in Alkohol löslich ist und mit Thonerde gebeizte Zeuge gelb färbt. Das Rhamnetin, welches vollständig unlöslich in Wasser ist, ist bekanntlich ein Spaltungsproduct des Rhamnegins, des gelben Farbstoffs der Kreuzbeeren. Das angegebene Verfahren liefert zunächst einen gelben Niederschlag, da das gebildete Glykosid durch das gleichzeitig entstehende essigsaure Bleioxyd gefällt wird, und durch Zersetzung des ersteren mit Schwefelwasserstoff erhält man dann das reine Glykosid. Dasselbe spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Traubenzucker und in Rhamnetin.

4) Die Acetylderivate der Zuckerarten, des Amygdalins, des Salicins und des Tannins liefern beim Erhitzen mit benzoësaurem Natron in wässeriger Lösung essigsaures Natron und die entsprechenden Benzoylderivate, über die ich nächstens weiteres berichten werde.

Aus obigem erhellt, dass die Methode der doppelten Zersetzung, auf die Acetylderivate der Zuckerarten angewendet, zum Theil gelingt und unter passenden Umständen zur Synthese complicirt zusammengesetzter Glykoside benutzt werden kann.

LXVII.

Ueber das Wachsthum des Tabaks bei gehemmter Transpiration.

Von

Th. Schlösing.

(Compt. rend. t. 69, p. 353.)

Vf. stellte Versuche an zur Ermittelung des Zusammenhanges, welcher zwischen der Transpiration der Pflanzen durch ihre in der Atmosphäre lebenden Organe und zwischen der Absorption von Bodenbestandtheilen besteht.

Er setzte vier gleich grosse Tabakspflanzen in ebenso viele Töpfe, welche gleiche Mengen Erde enthielten. Die eine dieser Pflanzen (A) wurde an ihrem Fusse mit einem

Digitized by Google

Zinkbassin umgeben und mit einer 200 Liter fassenden Glasglocke bedeckt, die in jenem Zinkgefäss stand. Durch diese Glocke wurde ein constanter Strom kohlensäurehaltiger Luft geleitet und zwar 500 Liter in je 24 Stunden. Das an den Wänden der Glocke sich condensirende Wasser, welches in das Zinkgefäss herabrann nebst der sehr geringen Menge Feuchtigkeit, die der Luftstrom mit sich fortführte, maass die Transpiration von A. Die drei anderen Pflanzen, B, C und D, waren zur Messung der Feuchtigkeitsausscheidung in freier Luft bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde ihre Erde bei Beginn des Versuches mit Feuchtigkeit gesättigt und die Töpfe dann durch Deckel luftdicht geschlossen. Das zum öfteren Begiessen der Pflanzen verwendete Wasser wurde genau gemessen (natürlich mit Berücksichtigung der aus den Töpfen wieder abfliessenden Menge) und dafür Sorge getragen, dass die Erde bei Schluss des Versuches wieder den anfänglichen Feuchtigkeitsgehalt hatte.

Der Versuch mit den Pflanzen B, C und D dauerte sechs Wochen; bei A musste er in Folge eines Zwischenfalles schon nach vier Wochen unterbrochen werden. Die vier Pflanzen hatte Vf. beschnitten, so dass sie keine Blüthen treiben konnten, was der unzureichenden Höhe der Glasglocke wegen nöthig war; sie sahen sämmtlich fortwährend vollständig gesund aus.

Es betrug nun

	bei A	bei B, C, D im Mittel
das verdampfte Wasser	7,9 Liter	23,3 Liter
das Gewicht der getrockneten Blätter	48 Grm.	37,4 Grm.

Bei Beginn des Versuches wogen die trockenen Blätter jeder Pflanze 8 Grm. (was an anderen gleich grossen Pflanzen bestimmt worden war). Es haben also die Blätter von A im Ganzen um 40 Grm. (für jedes Liter verdampftes Wasser um 5,2 Grm.), und die von B, C und D nur um 29,4 Grm. (pro Liter verdampftes Wasser um 1,2 Grm.) zugenommen. Die Blätter von A hinterliessen 13 p.C. und diejenigen von B, C und D 21,8 p.C. Asche, die folgende Zusammensetzung hatte:

	A.	B, C, D.
Kohlensäure	23,00	19,25
Chlor	6,51	10,21

Digitized by Google

	A.	B, C, D.
Schwefelsäure	6,14	5,36
Phosphorsäure	3,68	1,89
Kali	23,40	19,00
Kalk	30,76	31,48
Magnesia	3,65	3,93
Eisenoxyd	0,65	0,99
Sand und Kieselsäure .	4,59	10,76

Auffallend ist der geringe Aschengehalt der Blätter von A, da die vielen Tabakssorten, die der Vf. analysirt hat, stets circa 20 p.C. Asche ergeben haben. Da auch beschnittene Tabakspflanzen nach den Erfahrungen des Vf. auf verschiedenen Altersstufen stets ziemlich gleiche Aschenmengen hinterlassen, so nimmt er an, dass die Blätter von jeder der vier Versuchspflanzen, die ja je 8 Grm. wogen, bei Beginn des Versuches 8.0,218 Grm. Aschenbestandtheile enthielten und dass somit der Totalzuwachs an Aschenbestandtheilen während des Versuches bei den Blättern von A 4,5 Grm., bei denen von B, C und D 6,41 Grm. betrug. Zieht man für die Kohlensäure, die in den Blättern nicht präexistirte, 20 p.C. hiervon ab, so ergiebt sich die Zunahme der Blätter an Mineralbestandtheilen während des Versuches bei A zu 3,6 Grm. und bei B, C und D zu 5,10 Grm., und das Verhältniss der Zunahme an Mineralbestandtheilen zur Gesammtgewichtszunahme bei A zu 0,9, bei den drei übrigen Pflanzen zu 0,174, d. h. die unter der Glocke entstandene Pflanzensubstanz hat sich mit halb soviel Mineralbestandtheilen begnügt, wie die in freier Luft gewachsene.

Dies Resultat hat eigentlich nur Geltung für die Blätter, nicht für die ganze Pflanze. Da aber die Gewichte von Wurzeln, Stengeln und Blättern bei gleichen Tabakssorten untereinander proportional sind und es sich hier nur um Vergleichungen handelt, so können die hier für die wichtigsten Theile der Pflanze ermittelten Resultate nach dem Vf. einstweilen ohne Anstand auch auf die ganze Pflanze bezogen werden, für die er die Richtigkeit derselben übrigens noch durch neue Versuche bestätigen will.

Vf. hat weiter in den beiden Sorten von Blättern folgende Bestandtheile bestimmt:

Digitized by Google

	A.	B, C und D.
Nicotin	1,32 p.C.	2,14 p.C.
Oxalsäure (wasserfrei berechnet)	0,24 „	0,66 „
Citronensäure	1,91 „	2,79 „
Aepfelsäure	4,68 „	9,48 „
Pectinsäure (bei 100° getrocknet)	1,78 „	4,36 „
Harze	4,00 „	5,02 „
Cellulose	5,36 „	8,67 „
Amylum	19,30 „	1,00 „
Stickstoffhaltige Substanzen	17,40 „	18,00 „

Diese Zahlen zeigen, wie sehr die chemische Zusammensetzung der Blätter durch den Mangel an Mineralbestandtheilen alterirt worden ist, während die physikalischen Eigenschaften dadurch gar nicht beeinflusst worden zu sein scheinen. Namentlich der hohe Gehalt an Stärkemehl, den die Blätter von A zeigten, ist sehr bemerkenswerth, da Vf. davon in zahlreichen von ihm untersuchten Tabaksblättern stets nur sehr geringe Mengen fand. Er sieht darin eine Bestätigung des auch schon von Anderen ausgesprochenen Satzes, das das Stärkemehl das erste Product der Assimilirung von Kohlenstoff und Wasser sei. Während die Tabakspflanze unter normalen Verhältnissen Mineralbestandtheile ganz nach ihrem Bedürfnisse aufnimmt und das zuerst gebildete Stärkemehl sich dabei nach und nach in andere Körper umwandelt, ist die Resorption von Mineralbestandtheilen bei stark gehemmter Transpiration zu gering, und nur ein Theil des Stärkemehls kann dann weitere Metamorphosen durchmachen, während der Rest unverändert bleibt.

LXVIII.

Ueber den Einfluss künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen.

Von

Ed. Prillieux.

(Compt. rend. t. 69, p. 408.)

Dass künstliches Licht das Grünen der Pflanzen befördert, ist durch die Versuche von de Candolle und von

Digitized by Google

Hervé Mangon erwiesen worden; dagegen gelang es bis jetzt noch nicht, einen Einfluss des künstlichen Lichtes auf die Sauerstoffentwickelung der Pflanzen nachzuweisen.

In der Absicht, einen solchen zu constatiren, stellte Vf. Versuche an mit abgeschnittenen Zweigen von *Elodea canadensis,* welche in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser getaucht waren. An den Schnittflächen derselben entwickeln sich zahlreiche Gasblasen, sobald man sie dem Sonnenlichte exponirt. Man kann auf diese Weise selbst eine sehr schwache Gasentwicklung noch erkennen, da aller in dem Zweige gebildete Sauerstoff an dieser einen Stelle austritt. Vf. macht darauf aufmerksam, dass man bei diesen Versuchen nicht ausser Acht lassen dürfe, dass die Gasentwickelung erst beginnt, nachdem die Pflanze einige Zeit lang dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt war, und dass sie dann auch im Dunklen oft noch in bemerkbarer Weise anhält. Bei einem Zweig von *Elodea canadensis* z. B., welcher einen ganzen Tag über im Dunkeln gestanden hatte, fing die Gasentwickelung erst an, nachdem er eine Viertelstunde lang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt gewesen, und erst nach einer halben Stunde erreichte sie ihre volle Stärke, von 120 bis 130 Blasen pro Minute. Nachdem der Zweig wieder in die Dunkelheit gebracht worden war, entwickelte er nach drei Minuten noch vier Blasen pro Minute, nach acht Minuten noch drei und nach neun Minuten noch zwei Blasen pro Minute, und erst nach Verlauf von vierzehn Minuten hörte die Entwickelung ganz auf. Sie beginnt jedoch sofort wieder, wenn man die Pflanze dem directen Sonnenlichte wieder exponirt und erreicht binnen circa fünf Minuten wieder ihre volle Intensität.

Aus diesen vorläufigen Versuchen geht hervor, dass, wenn man bei Pflanzen durch die Einwirkung von künstlichem Lichte rasch Gasentwickelung hervorrufen will, es gut ist, wenn man sie vorher erst dem Sonnenlicht aussetzt und ihnen durch letzteres den ersten Anstoss zur Reduction der Kohlensäure geben lässt. Dabei darf man dann auch nicht ausser Acht lassen, dass die Wirkung der Insolation bei nachheriger Verdunkelung noch einige Zeit lang bemerkbar bleibt, wie eben gezeigt worden ist.

Digitized by Google

Vf. operirte deshalb in folgender Weise.

Er exponirte einen Zweig von *Elodea canadensis* ungefähr eine Viertelstunde lang dem Sonnenlichte in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser und zählte dann die sich entwickelnden Gasblasen. Es waren 8, 9, 9 pro Minute. Darauf brachte er das Gefäss mit dem Zweige während etwa zehn Minuten in vollständiges Dunkel und setzte es darauf dem lebhaften Lichte einer magneto-elektrischen Maschine aus, in einer Entfernung von ungefähr einem Decimeter von der Lichtquelle; es entwickelten sich dann nacheinander 7, 8, 8, 8, 7 Blasen pro Minute. Als Vf. hierauf das elektrische Licht verlöschen liess und beim Scheine einer Kerze die Gasentwickelung im Dunkeln beobachtete, zählte er pro Minute noch 1, 1, 1, 1 Blase; die obigen Ziffern sind also mindestens um eins zu vermindern, um die Zahl der Blasen zu erhalten, deren Entwickelung dem Einflusse des elektrischen Lichtes zugeschrieben werden muss. Als die Pflanze nach einiger Zeit von neuem dem elektrischen Lichte ausgesetzt wurde, entwichen nacheinander 4, 5, 5, 5, 6, 6, 6 Blasen pro Minute, bei darauf folgender Verdunkelung nur noch 3 Blasen in $4^1/_2$ Minuten, und als man zum Schlusse noch einmal das Sonnenlicht darauf einwirken liess, 7, 7, 8, 9, 9, 10, 10 Blasen.

Diesem Versuche, welcher schon deutlich beweist, dass das elektrische Licht einen energischen Einfluss auf die Gasentwickelung der Pflanzen ausübt, liess Vf. noch mehrere gleichartige Beobachtungen bei klarerem Himmel und lebhafterem Sonnenlichte folgen, die natürlich wegen der wechselnden Intensität der beiden benutzten Lichtquellen nie ganz gleiche Resultate ergaben. Es entwickelte sich z. B. bei einigen dieser Versuche pro Minute folgende Zahl von Blasen:

	1.	2.	3.	4.
im Sonnenlichte . .	22,6	28,75	20,6	21,0
im elektrischen Lichte	11,8	6,6	11,8	8,9

Bei Anwendung von Drummond'schem Lichte erhielt Vf. ganz ähnliche Resultate wie mit dem elektrischen Lichte, und dies veranlasste ihn, auch noch folgenden Versuch mit einem gewöhnlichen Gasbrenner anzustellen.

Ein Zweig von *Elodea canadensis*, welcher unter Wasser

Digitized by Google

von $24^1/_2{}^0$ C. im schwachen Sonnenlichte ungefähr 4 Blasen pro Minute, im Dunkeln dagegen gar kein Gas mehr entwickelte, ward den Lichtstrahlen eines Gasbrenners ausgesetzt. Alsbald begann die Gasentwickelung wieder und zwar folgten sich die einzelnen Blasen in Intervallen von 2 Min. 15 Sec., 2 Min. 15 Sec., 2 Min. 13 Sec. Die Temperatur des Wassers war dabei gleich 24° C. Als darauf die Gasflamme soweit verkleinert wurde, dass man nur gerade noch erkennen konnte, ob sich noch Gas entwickele oder nicht, entwich während fünf Minuten nicht eine einzige Blase mehr, während die Temperatur in dieser Zeit constant gleich 24° C. blieb. Die Gasentwickelung begann aber bei Vergrösserung der Flamme sogleich wieder und es folgten sich dabei die einzelnen Blasen in Zwischenräumen von 2 Min. 20 Sec., 2 Min. 20 Sec., 2 Min. 19 Sec., 2 Min. 17 Sec.

Also befördern sowohl das elektrische wie das Drummond'sche Licht und das Licht des Leuchtgases die Zersetzung der Kohlensäure in den Pflanzen und die Sauerstoffentwickelung derselben in gleicher Weise, wie das Sonnenlicht, wenn auch in geringerem Grade.

LXIX.

Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in der Krappwurzel.

Von

W. Stein.

Der Rohrzucker ist bis jetzt unter den Bestandtheilen der Krappwurzel noch nicht nachgewiesen worden; er scheint dessen ungeachtet regelmässig und wahrscheinlich in jeder Art vorzukommen. Ersteres schliesse ich aus dem Umstande, dass ich schon vor mehreren Jahren aus einem holländischen Krapp des Handels und in diesem Jahre aus einer frischen seeländischen Wurzel, welche ich der Güte der Herren Twiss und Söhne in Rotterdam verdanke, den Rohrzucker ausgeschieden habe. Das Vorkommen desselben im französischen Krapp aber ist nach einer von Schützenberger angeführten

Digitized by Google

Beobachtung des Herrn Forster kaum zweifelhaft. Findet sich nun der Rohrzucker allenthalben in der Krappwurzel, so ist es praktisch nicht unwichtig, dass ich bei meiner Untersuchung 8 p.C. an Rohkrystallen erhielt; denn bei dem jährlichen Verbrauche an Krapp, welchen man wohl auf 10 Mill. Pfund anschlagen darf, würde hiernach eine sehr namhafte Menge Rohrzucker gewonnen werden können, ohne dass man den Werth des Krapps als Farbmaterial verminderte. Nun wird zwar jetzt schon der Zucker in Form von Alkohol verwerthet, aber, wie bekannt, nicht ohne 50 p.C. Verlust am Gewichte durch die entweichende Kohlensäure. Uebrigens würde die Alkoholproduction nicht aufhören, wenn man den Rohrzucker zu gewinnen suchte; denn einestheils würde der beim Gewinnungsprocesse gebildete, anderntheils der neben dem Rohrzucker in der Wurzel schon vorhandene Schleimzucker in Alkohol verwandelt werden können. Wenn nach der jetzt erzielten Ausbeute an Alkohol auf einen Gesammtgehalt an Zucker von 14—15 p.C. geschlossen werden darf, so würde über die Hälfte der bisherigen Alkoholproduction unter allen Umständen fortbestehen bleiben. Ueberdies glaube ich, dass der Gewinnung des Rohrzuckers aus der Krappwurzel keine grösseren praktischen Schwierigkeiten entgegen stehen, als seiner Abscheidung aus der Zuckerrübe.

Was meine Beobachtung betrifft, so bin ich bei einer Untersuchung der Krappwurzel auf ihre wichtigsten Bestandtheile zur Ausscheidung des Rohrzuckers auf dem Wege gelangt, welchen ich schon bei der Untersuchung der Rhamnusbeeren eingeschlagen hatte. Es wurde nämlich, um so wenig wie möglich Veranlassung zu chemischen Veränderungen zu geben, die Wurzel zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und durch Verdrängung mit Weingeist von 80 p.C. erschöpft. Die Auszüge wurden dann im Kohlensäurestrom bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt und hierauf so lange mit absolutem Alkohol vermischt, als ein schleimiger, schwarzbrauner Niederschlag entstand. Die geklärte Flüssigkeit schied dann bei mehrtägigem Stehen schöne Zuckerkrystalle ab. Wurde die alkoholische Flüssigkeit mit Aether versetzt, so fand eine weitere Ausscheidung von Krystallen statt.

Digitized by Google

Die so erhaltenen Krystalle sind noch durch die oben genannte schleimige Masse verunreinigt, können aber durch Auflösen in wenig Wasser mit Knochenkohle leicht entfärbt und mittelst Alkohol und Aether wieder aus der wässerigen Lösung abgeschieden werden. Da indessen auch die farblosen Krystalle keineswegs frei von Schleimzucker sind, so müssen sie für die Analyse noch weiter gereinigt werden. Ich löste sie zu diesem Zwecke in Wasser und fällte durch Zumischung von Alkohol unter Umrühren ein Krystallmehl, welche Behandlung mehrmals wiederholt wurde.

Einzelne wohl ausgebildete Krystalle hatte Herr Dr. Groth in Berlin zu messen die Güte, wobei er $p:p = 78^0\ 46'$, $q:c = 139^0\ 9'$ fand. Er bemerkt dazu: „also so übereinstimmend mit den Angaben für Rohrzucker in Rammelsberg's krystallographischer Chemie, als es bei der Kleinheit der Krystalle zu erwarten war."

Geschmack, Löslichkeit, Verhalten gegen alkalische Kupferlösung waren gleichfalls mit Rohrzucker übereinstimmend; ebenso wurde die Lösung durch Hefe in Gährung versetzt und lieferte Kohlensäure und Alkohol.

Das Rotationsvermögen wurde von Dr. de Vry im Haag bestimmt, welcher mir mittheilte, dass er es ganz übereinstimmend mit dem des Rohrzuckers gefunden habe.

Die Elementaranalyse der erst erhaltenen Krystalle hatte wegen des noch beigemischten Schleimzuckers 41,2 bis 41,7 p.C. C und 6,7 bis 6,8 p.C. H geliefert. Nachdem die weitere Reinigung, wie angegeben, damit vorgenommen worden war, fand ich in 100 Th.:

Kohlenstoff	1)	42,100
	2)	42,073
	3)	42,209
	im Mittel	42,127.
Wasserstoff	1)	6,509
	2)	6,682
	3)	verunglückte
	im Mittel	6,595.

Digitized by Google

LXX.

Notizen.

1) Ueber Phenetolsulfosäuren und einige Salze derselben.

Die Existenz zweier isomerer Phenolsulfosäuren, welche bei der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Phenol entstehen, machte es Opl und E. Lippmann (Compt. rend. t. 68, p. 1322) sehr wahrscheinlich, dass das Phenetol, welches nichts anderes als der Aethyläther des Phenols ist, mit Schwefelsäure derselben Behandlung unterworfen, die entsprechenden zwei Phenetolsulfosäuren liefere.

Reines, bei 168—170° siedendes, nach der Methode von Cahours aus Jodäthyl und Kaliumphenylat dargestelltes Phenetol wurde mit dem gleichen Gewichtstheil englischer Schwefelsäure gemischt und im Wasserbade 1—1½ Stunden lang erhitzt. Die rosaroth gefärbte Flüssigkeit gesteht alsdann zu einer Krystallmasse zweier isomerer Sulfosäuren, der Phenetolsulfosäure und der Paraphenetolsulfosäure. Ihre Trennung ist vermittelst der Barytsalze leicht zu effectuiren. Dasjenige der Phenetolsulfosäure ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in gut ausgebildeten lancettförmigen Krystallen, während das paraphenetolschwefelsaure Baryum sehr leicht löslich ist und wie alle anderen dargestellten Salze dieser Säure nicht krystallisirt.

Das phenetolsulfosaure Kalium, $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\SO_2OK\end{cases}+H_2O$, bildet seidenglänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Nadeln, das Bleisalz derselben Säure entwächst der concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Massen.

Das Silbersalz zersetzte sich beim Eindampfen.

---

2) Ueber die Alkoholgährung durch die Mikrozyma der Leber.

Die Alkoholgährung durch die *Mikrozyma cretae* liefert nach den Untersuchungen A. Béchamp's (Compt. rend. t. 67, p. 558 u. 1567) als Hauptproduct Capronsäure. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche die Mikrozyma der Leber mit

Digitized by Google

der Mikrozyma der Kreide besitzt, war es von Interesse, die chemische Wirkung der ersteren ebenfalls zu untersuchen.

320 C.C. absoluter Akohol wurden mit 40 Grm. frischer Hammelleber und 16 Liter Wasser zusammengebracht und das Ganze 5 Monate lang sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit reagirte nunmehr stark sauer und besass einen durchdringenden Schweissgeruch. Die von der Lebermasse abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Chlorcalciumbad bis zur Trockne abdestillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und der unveränderte Alkohol wieder abdestillirt. Der Rückstand lieferte auf Zusatz von Schwefelsäure eine ölige Schicht, welche zum grössten Theil aus Capronsäure bestand und zwischen 200 und 210° überging.

Andere Säuren waren in verhältnissmässig sehr kleiner Menge vorhanden. Von dem unveränderten Alkohol konnten 240 C.C. wieder nachgewiesen werden, so dass im Ganzen 80 C.C. Alkohol verschwunden sind. Die Menge der erhaltenen Capronsäure betrug 15 Grm. Die gebrauchte Leber wog nach dem Eintrocknen bei 100° C. 4,75 Grm., während die frische Leber nach dem Trocknen bei 100° C. 8,25 Grm. Gewicht besass.

Die mikroskopische Untersuchung der gebrauchten Leber zeigte noch dieselbe bewegliche und gleichgeformte Mikrozyma wie die frische Leber.

Der Amylalkohol wird, einer späteren Mittheilung (Compt. rend. t. 69, p. 210) des Vfs. zu Folge, durch die angewandten Gährungsmittel nicht verändert, während der Methylalkohol eine analoge Umwandlung erfährt, jedoch nicht Capronsäure, sondern Essigsäure als Hauptproduct, neben kleinen Mengen von Ameisensäure und Spuren von höher siedenden fetten Säuren liefert.

Digitized by Google

LXXI.

Chemische Mittheilungen.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1869.)

1) Ueber das Naphtalinroth.

Von den zahlreichen Anläufen, welche gemacht worden sind, um die amidirten Abkömmlinge des Naphtalins für die Zwecke der tinctorialen Industrien zu verwerthen, haben nur wenige zu einem befriedigenden Ziele geführt. Die einzige Naphtalinfarbe, welche als industrielles Product auf der letzten Pariser Ausstellung figurirte, war das schöne von Herrn Dr. Martius entdeckte Naphtalingelb, das *Dinitronaphtol*, dessen Anwendungen seit jener Zeit noch wesentlich zugenommen haben. Im Laufe des verflossenen Jahres ist indessen ein neuer, von dem Naphtalin abstammender Farbstoff, das *Naphtalinroth*, aufgetaucht, welcher bereits die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat.

Ich verdanke meinem Freunde Hrn. Scheurer-Kestner in Thann eine schöne Probe dieses merkwürdigen Körpers, welcher, als er in meinen Besitz gelangte, bereits als eine nahezu chemisch reine Verbindung angesehen werden konnte. Wenn daher dem im Folgenden beschriebenen Versuche die Zusammensetzung des Naphtalinroths festzustellen irgend ein Verdienst beiwohnt, so gehört dies eigentlich meinem Freunde an, der den Farbstoff dargestellt und gereinigt hat und in dessen Händen die weitere Erforschung desselben zu einem schnellen und sicheren Abschluss gekommen sein würde, wenn nicht wichtigere Untersuchungen ihn verhindert hätten, dem Gegenstande im Augenblicke ungetheilte Aufmerksamkeit zu widmen. Da die Analyse des neuen Farbstoffs gleichwohl auch für die Fabrikation willkommene Aufschlüsse zu liefern versprach, so hat mir Herr Scheurer-Kestner mit dankenswerther Liberalität das werthvolle Material für die Ausführung dieser Arbeit zur Verfügung stellen wollen.

Digitized by Google

Das bei der Darstellung des Naphtalinroths eingehaltene Verfahren ist, wie mir Herr Scheurer-Kestner mittheilt, von Herrn Schiendl in Wien angegeben worden. Die ersten Versuche, den Farbstoff im Grossen zu erzeugen, wurden von Herrn Durand in den Werkstätten des Herrn Clavel in Basel ausgeführt. Von diesen Versuchen datirt die industrielle Gewinnung.

Das Naphtalinroth wird bereits von verschiedener Seite in den Handel gebracht. In der Schweiz beschäftigt sich Herr Clavel in Basel mit der Fabrikation des Naphtalinroths. In Frankreich ist es zumal das berühmte Haus Charles Kestner in Thann, welches diese neue Industrie aufgenommen hat, und zwar nicht nur die Gewinnung des Farbstoffs selbst, sondern auch die Darstellung des für das Naphtalinroth als Rohmaterial dienenden Naphtylamins. In den Werkstätten dieser Fabrik sind bereits viele Tausende von Kilogrammen Naphtalin in Naphtylamin verwandelt worden. In England endlich, wo man den Naphtalin-Farbstoff zu Ehren des abyssinischen Feldzugs mit dem Namen *Magdalaroth* bezeichnet hat, sind es die Herren Brooke, Simpson und Spiller, Nachfolger der Firma Nicholson und Maule in London, welche der neuen Fabrikation ihre Aufmerksamkeit geschenkt haben.

Ueber die industrielle Zukunft des Naphtalinroths lässt sich im Augenblick noch nicht viel sagen; an Färbekraft steht er den Anilinfarben nicht nach, übertrifft dieselben aber durch seine bemerkenswerthe Beständigkeit. Leider verliert das Naphtalinroth in den dunkeln Tönen allen Glanz, es wird daher auch ausschliesslich für helle Tinten verwendet, und deshalb ist der Verbrauch bis jetzt ein sehr mässiger gewesen.

Das mir von Herrn Scheurer-Kestner übersendete Präparat stellt ein schwarzbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver dar. Wenige Versuche waren hinreichend, um in der Behandlung desselben mit Alkohol den Weg zu erkennen, auf welchem eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten war.

Löst man das schwarzbraune Pulver in siedendem Alkohol, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der sich beim

Digitized by Google

Erkalten nur wenig absetzt. Beim Abdampfen aber erscheinen hübsche nadelförmige Krystalle von grüner Farbe und metallischem Glanze. Diese Krystalle sind das Chlorid einer Base; beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoffsäure. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren der Verbindung aus Alkohol zeigte sich der Chlorgehalt constant; dieselbe konnte deshalb als eine chemisch reine Substanz betrachtet werden. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, allein die Lösung krystallisirt nicht; sie sind unlöslich in Aether; aus der alkoholischen Lösung wird der Farbstoff durch Aether als ein braunes kaum krystallinisches Pulver gefällt.

Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten, durch welche das Naphtalinroth alsbald von allen Anilinfarben zu unterscheiden ist. Giesst man einige Tropfen einer concentrirten Lösung des Farbstoffs in einen mit Alkohol gefüllten Cylinder, so glaubt man, wenn die Flüssigkeit im reflectirten Lichte betrachtet wird, die Bildung eines Niederschlags zu beobachten, welcher sich in feuerrothen Wolken durch die Flüssigkeit verbreitet. Betrachtet man aber die Erscheinung im durchfallenden Lichte, so ergiebt es sich, dass man es mit einer vollkommen durchsichtigen, licht-rosenroth gefärbten Flüssigkeit zu thun hat, und dass der vermeintliche Niederschlag auf einer Fluorescenz beruht, welche verdünnte Naphtalinrothlösungen in ganz bemerkenswerther Weise zeigen, und welche zumal im directen Sonnenlichte einen überraschenden Anblick gewährt. Hält man eine verdünnte Lösung von Naphtalinroth in Alkohol gegen einen dunklen Hintergrund, so glaubt man eine frische Fällung von Schwefelantimon oder Quecksilberjodid vor sich zu haben.

Die auf dem angedeuteten Wege dargestellte Chlorverbindung besitzt einen hohen Grad von Beständigkeit; man kann sie mit Ammoniak und selbst mit Natriumhydrat zum Sieden erhitzen, ohne dass ihr das Chlor entzogen würde; es bedarf in der That einer längeren Digestion mit Silberoxyd um die Base in Freiheit zu setzen. Vielleicht beruht

Digitized by Google

die Aechtheit der Farbe gerade auf dieser Beständigkeit der Salze.

Da ich später in einer ausführlicheren Abhandlung auf das Naphtalinroth zurückzukommen denke, so will ich im Nachfolgenden vorläufig nur das Ergebniss der Analysen mittheilen, welche ich mit dem neuen Farbstoff angestellt habe.

Diese Analysen, bei deren Ausführung ich von Herrn Dr. J. H. Buff und von Herrn Karl Sarnow mit grossem Geschick unterstützt worden bin, betreffen zunächst das Chlorid, dann ein aus dem Chloride dargestelltes Platinsalz, endlich ein von dem Chloride abgeleitetes Pikrat.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Chlorids ist:

$$C_{30}H_{24}N_3OCl = C_{30}H_{21}N_3,HCl,H_2O.$$

Das Platinsalz, ebenfalls bei 100° getrocknet, enthält:

$$C_{60}H_{48}N_6O_2PtCl_6 = 2(C_{30}H_{21}N_3,HCl),PtCl_4,2H_2O.$$

Endlich ist die Formel des bei 100° getrockneten pikrinsauren Salzes:

$$C_{36}H_{26}N_6O_8 = C_{30}H_{21}N_3,C_6H_3(NO_2)_3O,H_2O.$$

Sämmtliche Salze halten also bei 100° Wasser zurück, und für den Augenblick muss ich es unentschieden lassen, ob sie bei höherer Temperatur wasserfrei zu erhalten sind. Im Hinblick auf diese Ergebnisse wird es mehr als wahrscheinlich, dass auch die freie Base, die ich bis jetzt im reinen Zustande nicht habe erhalten können, wie das Rosanilin, ein Wassermolekül zurückhält, mithin durch die Formel

$$C_{30}H_{23}N_3O = C_{30}H_{21}N_3,H_2O$$

ausgedrückt ist.

Wie dem aber auch sei, die Bildung des Naphtalinroths erfolgt offenbar in einer Reaction, welche derjenigen, in welcher das Rosanilin entsteht, sehr ähnlich ist. Denkt man sich von 3 Mol. Naphtylamin 3 Wasserstoffmoleküle abgespalten, so hat man den neuen Farbstoff

$$3C_{10}H_9N - 3HH = C_{30}H_{21}N_3.$$

Die Gleichung stellt aber nur das einfache Verhältniss des Farbstoffs zu dem Materiale dar, aus dem er sich bildet. Die wirkliche Umbildung findet in minder einfacher Weise statt.

Schon oben wurde der Verdienste gedacht, welche sich

Digitized by Google

Herr Durand vom Hause Clavel in Basel um die fabrikmässige Darstellung des Naphtalinroths erworben hat. Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, hat mir Herr Durand mit grossem Freimuthe einige Mittheilungen über die Gewinnung dieses Farbstoffs gemacht, die ich früher nur in sehr unvollkommener Weise kannte. Nach diesen Mittheilungen wird das Naphtalinroth in zwei gesonderten aufeinander folgenden Processen gebildet. Zunächst wird das Naphtylamin unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt, alsdann wird das in dem ersten Processe gebildete Product mit Naphtylamin behandelt. Herr Durand hat die Güte gehabt, mir eine Probe des in der ersten Phase der Umwandlung gebildeten Products mitzutheilen. Wenige Versuche waren hinreichend, mich in dem übersendeten Körper das *Azodinaphtyldiamin* der Herren Perkin und Church*) erkennen zu lassen, welches durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtylamin entsteht. Bei der Behandlung mit Naphtylamin geht dieser Körper in Naphtalinroth über.

Die Genesis des Naphtalinroths vollendet sich demnach in zwei scharf definirten Reactionen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{2C_{10}H_9N}_{\text{Naphtylamin}} + HNO_2 = \underbrace{C_{20}H_{15}N_3}_{\text{Azodinaphtyldiamin}} + 2H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{20}H_{15}N_3}_{\text{Azodinaphtyldiamin}} + C_{10}H_9N = \underbrace{C_{30}H_{21}N_3}_{\text{Naphtalinroth}} + H_3N.$$

Dass sich in der letzten Phase der Reaction in der That Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, lässt sich durch den Versuch leicht constatiren.

Die hier zu Tage tretenden Verhältnisse sind für die Theorie der Farbammoniake von nicht geringem Interesse. Zunächst liegt der Gedanke nahe, auf das Azodinaphtyldiamin statt Naphtylamin Anilin und Toluidin einwirken zu lassen. Es müssen auf diese Weise gemischte Farbstoffe, dem Rosanilin noch näher stehend als das Naphtalinroth, welche gleichzeitig der Naphtylreihe und beziehungsweise der Phenyl- und Tolylreihe angehören, gebildet werden. Ich habe diese Ver-

*) Perkin und Church, dies. Journ. 92, 334.

Digitized by Google

suche angestellt und mit Vergnügen unter Ammoniakausscheidung die Bildung von rothen Farbstoffen beobachtet, welche offenbar beziehungsweise die Zusammensetzung

$$C_{26}H_{19}N_3 \text{ und } C_{27}H_{21}N_3$$

haben müssen. Beide Substanzen zeigen in alkoholischer Lösung dieselben bemerkenswerthen Fluorescenzerscheinungen, welche das Naphtalinroth bezeichnen. Ich hoffe gelegentlich auf diese Producte zurückzukommen.

Allein die Reaction liesse sich noch nach einer andern Richtung ausbeuten. Statt Naphtylamin, Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin einwirken zu lassen, könnte man umgekehrt die Azodiamine der Phenyl- und Toluylreihe, sei es mit Naphtylamin, Toluidin oder Anilin, behandeln. Es liegen sogar schon einige Beobachtungen vor, die jetzt eine einfache Deutung erlauben.

In ihrer interessanten Abhandlung über das *Amidodiphenylimid* erwähnen die Herren Martius und Griess*) am Schlusse eines blauen Farbstoffs, welcher sich beim Erhitzen des Amidodiphenylimids (Azodiphenyldiamins) mit chlorwasserstoffsaurem oder salpetersaurem Anilin bildet. Es lässt sich nicht bezweifeln, dass dieser Körper zu dem Anilin in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalinroth zu dem Naphtylamin, dass er in der That mit dem von den Herren Girard, de Laire und Chapoteaud beschriebenen *Violanilin* identisch ist. Seine Bildung wäre der des Naphtalinroths vollkommen analog:

$$\text{I.}\quad \underbrace{2C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + HNO_2 = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Azodiphenyldiamin}} + 2H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Azodinaphtylamin}} + C_6H_7N = \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Violanilin}} + H_3N.$$

Von Herrn Martius, der sich in neuester Zeit wieder mit diesem Farbstoff beschäftigt hat, erfahre ich, dass sich in der That in der zweiten Phase des Processes reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln. Die Analyse des blauen Farbstoffs wird die Frage schnell zur Entscheidung bringen.

Es bliebe noch ein interessanter Versuch anzustellen.

*) Martius und Griess, dies. Journ. 97, 257.

Digitized by Google

Man müsste das Azoditolyldiamin erzeugen und auf diese Verbindung Anilin einwirken lassen. Verliefe die Reaction in dem aus den oben beschriebenen Versuchen erschliessbaren Sinne, so würde sich *Rosanilin* erzeugen. Allein das Azoditolyldiamin muss erst noch aufgefunden werden. Man kennt allerdings einen gleichfalls von Herrn Martius*) entdeckten Körper $C_{14}H_{15}N_3$, allein diese Verbindung, welche bekanntlich das wahre Analogon des Azodiphenyldiamins und des Azodinaphtyldiamins nicht ist, liefert bei der Behandlung mit Monaminen keine Farbstoffe.

---

2) Ueber das Xylidinroth.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über das Naphtalinroth haben mich lebhaft an die ersten Untersuchungen erinnert, aus denen ich die Zusammensetzung des Rosanilins ableitete. Das Naphtalinroth wie das Anilinroth entstammt 3 Mol. Monamin, welche eine gewisse Anzahl von Wasserstoffmolekulen verloren haben, nur gehören diese 3 Mol. nicht verschiedenen Reihen, wie bei dem Rosanilin, sondern derselben Reihe an. Die Bildung solcher höher gegliederten Farbammoniake durch Verschmelzen dreier Monaminmoleküle scheint demnach wirklich eine allgemeine zu sein, wie dies auch schon aus den Versuchen der Herren Girard, de Laire und Chapoteaud hervorgeht. Leider sind die von den letztgenannten Chemikern erhaltenen Farbebasen noch nicht genauer untersucht worden; sie weichen jedoch, namentlich was Färbekraft und Farbeton anlangt, von dem Rosanilin so wesentlich ab, dass es wünschenswerth erschien, ein dem Rosanilin möglichst analog construirtes Farbammoniak darzustellen und zu untersuchen.

Eine erwünschte Gelegenheit zu dieser Untersuchung bot sich mir in dem Besitze einer grösseren Menge von Xylidin, welche ich der Güte meines Freundes, des Hrn. Dr. Martius verdanke. Von der chemischen Reinheit des Präparates, welches constant bei 112° siedete, hatte ich mich mehrfach durch

*) Martius, Monatsber. d. Akad. zu Berlin 1866, p. 171.

Digitized by Google

die Analyse überzeugt. Für sich mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert das Xylidin keinen rothen Farbstoff, ebenso wenig, wenn dasselbe in Gegenwart von Toluidin der Einwirkung der gewöhnlichen, bei der Darstellung des Rosanilins verwendeten Agentien unterworfen wird.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man eine Mischung von reinem Xylidin und reinem Anilin (welches für sich keinen rothen Farbstoff erzeugt) mit einem der die Bildung von Rosanilin bedingenden Agentien zum Sieden erhitzt. Augenblicklich nimmt die Mischung eine prachtvolle gesättigt carmoisinrothe Färbung an, welche einem dem Rosanilin homologen Farbstoff angehört. Das neue aus Anilin und Xylidin gebildete Farbammoniak, welches Wolle und Seide kaum weniger lebhaft roth färbt, als Rosanilin selbst, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$C_6H_7N + 2C_8H_{11}N + H_2O - 3HH = C_{22}H_{23}N_3,H_2O.$$

Eine eingehende Untersuchung dieses Farbstoffs, dem man ein gewisses theoretisches Interesse nicht wird absprechen wollen, hoffe ich später mittheilen zu können.

Hier werde nur noch erwähnt, dass sich bei der Behandlung einer Mischung von Anilin mit dem dem Toluidin isomeren Benzylamin kein Farbstoff erhalten lässt.

---

3) Zur Kenntniss der isomeren Xylidine.

(Gemeinschaftlich mit Dr. C. A. Martius.)

Aus einer eingehenderen Untersuchung über die Natur der farbeerzeugenden aromatischen Basen, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, theilen wir schon heute ein Ergebniss mit, welches uns nicht ohne Interesse scheint. Wir haben, indem wir die höher siedenden Anilinöle des Handels im grossen Maasstabe einer fractionirten Destillation, und die einzelnen Fractionen in der Form von Salzen weiteren Scheidungsprocessen unterwarfen, eine Reihe von Producten erhalten, von denen sich einige bereits als chemisch reine Körper charakterisiren.

Unter diesen befindet sich zumal eine nicht unerhebliche

Digitized by Google

Menge von völlig reinem, constant bei 212° siedendem Xylidin, welches, wie der Eine von uns (s. vorstehende Abhandlung) bereits berichtet hat, weder für sich allein noch mit Toluidin gemischt bei der Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln rothen Farbstoff liefert, sich aber unter Mitwirkung von reinem Anilin alsbald in ein prachtvolles Carmoisin verwandelt.

Was ist die chemische Structur dieses farbegebenden Xylidins? Indem wir die weiter abliegende Frage nach Isomerien feinster Zuspitzung zunächst unberücksichtigt liessen, schien es vor allem interessant, zu erfahren, ob die farbegebende Base von einem dimethylirten oder äthylirten Benzol abstamme, ob sie als

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_4(C_2H_5) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

betrachtet werden müsse.

Wir haben diese Frage in der Art zu lösen gesucht, dass wir das Xylidin, statt es aus den höher siedenden Anilinen darzustellen, von dem Benzol ausgehend aufgebaut haben. Zu dem Ende wurde das Benzol äthylirt, das äthylirte Benzol nitrirt und das Aethylnitrobenzol amidirt. Die so erhaltene Base besitzt einen eigenthümlichen, an das aus dem Indigo dargestellte Anilin erinnernden Geruch, sie siedet constant bei 212°. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass die auf die angegebene Weise gewonnene Base dieselbe Zusammensetzung hat, wie die aus den hochsiedenden Anilinen abgeschiedene. Sie ist aber trotz der übereinstimmenden Siedepunkte weit entfernt, mit der letzteren, also der aus dem Kohlentheeröl abstammenden, identisch zu sein. Sie unterscheidet sich von derselben alsbald durch die ungleich grössere Löslichkeit aller ihrer Salze: aber mehr noch, sie liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln sowohl für sich als auch in Gegenwart von Toluidin und endlich von Anilin nicht die geringste Spur von rothem Farbstoff.

Wenn nun die beschriebenen Versuche feststellen, dass eine thatsächlich die Aethylgruppe enthaltende Base,

$$C_8H_{11}N,$$

Digitized by Google

zur Rothbildung nicht geeignet ist, lässt sich die Ansicht rechtfertigen, dass die Roth liefernde Base die zweifach methylirte Verbindung darstelle? Diese Ansicht hat grosse Wahrscheinlichkeit, wir beabsichtigen aber, die Frage auf dem Wege des Versuches zur Entscheidung zu bringen.

Zum Schlusse wollen wir noch anführen, dass das aus Cuminsäure bereitete Cumidin,

$$C_9H_{13}N,$$

weder für sich noch mit Anilin zusammen oxydirt einen rothen Farbstoff erzeugt. Die Darstellung der in den hochsiedenden Anilinen existirenden isomeren Base im Zustande absoluter Reinheit ist uns bis jetzt nicht gelungen.

---

4) Zur Kenntniss des Chrysanilins.

Angesichts der wunderbaren Veränderungen, welche das Rosanilin als Farbstoff erleidet, wenn sich seinem Wasserstoff die Alkoholgruppen substituiren, lag der Gedanke nahe, auch andere Farbammoniake in der angedeuteten Richtung zu erforschen. Ich habe mich zunächst in diesem Sinne mit dem Chrysanilin beschäftigt, und es schien diese Wahl um so mehr geboten, als eine Untersuchung der Metamorphosen des Chrysanilins weitere Aufschlüsse über die Natur dieses immer noch wenig gekannten Körpers versprach.

Wird eine Auflösung von reinem Chrysanilin (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich in den Digestionsröhren eine reichliche Krystallisation von glänzenden Nadeln. Ihre Reinigung bietet keine Schwierigkeit. Der Methylalkohol mit etwa noch unverändertem Jodmethyl wird abgegossen, und der krystallinische Rückstand ein- oder zweimal mit siedendem Alkohol behandelt, in dem er nahezu unlöslich ist. Löst man die so gereinigten Krystalle in siedendem Wasser, so schiessen beim Erkalten prachtvolle Nadeln von einer zwischen Orangegelb und Carmoisinroth liegenden Farbe an, welche vollkommen rein sind. Bei 100° getrocknet enthalten diese Krystalle

$$C_{23}H_{25}N_3I_2 = C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3,2HI,$$

Digitized by Google

stellen also das *Dijodhydrat des Trimethylchrysanilins* dar. Die Lösung dieses Salzes färbt Seide und Wolle tief orangegelb mit einem Stich ins Scharlachrothe.

Wird die heissgesättigte wässerige Lösung des Dijodhydrates mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so nimmt sie eine lichtgelbe Färbung an und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich verfilzte gelbe Nadeln aus. Es war kaum zu bezweifeln, dass hier ein Monojodhydrat vorlag; denn als die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, färbte sie sich unter fortwährender Ammoniakentwickelung wieder tief orangeroth und lieferte beim Erkalten von neuem das ursprüngliche zweifach jodwasserstoffsaure Salz. Als die gelben Nadeln analysirt wurden, zeigte es sich in der That, dass sie das *Monojodhydrat des Trimethylchrysanilin,*

$$C_{23}H_{24}N_3I = C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3,HI,$$

darstellen. Die bei der Jodbestimmung der beiden Salze erhaltenen Mutterlaugen wurden, eine jede für sich, zur Entfernung des Silbernitrats mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid niedergeschlagen. In beiden Fällen entstand dasselbe, in schönen verfilzten Nadeln krystallisirende *Platinsalz,*

$$C_{23}H_{25}N_3PtCl_6 = C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3,2HCl,PtCl_4.$$

Erwärmt man die Lösung einer der Jodverbindungen mit Silberoxyd, so wird die Base in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein braungelbes Pulver dar, welches, wie das normale Chrysanilin in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol auflöst; in Krystallen habe ich die Base ebenso wenig wie das Chrysanilin selbst erhalten können.

Das so gewonnene Trimethylchrysanilin bildet mit den Säuren wohlkrystallisirte Salze, die aber meist sehr löslich sind, so das chlorwasserstoffsaure und bromwasserstoffsaure. Das Nitrat dagegen ebenso wie das Pikrat sind schwer löslich, wie die entsprechenden Chrysanilinverbindungen. Beide sind durch ihre Schönheit ausgezeichnet*).

*) Ich will hier erwähnen, dass gelegentlich der Darstellung der oben angeführten pikrinsauren Verbindung auch die *Pikrate des Chrysanilins* selber näher untersucht worden sind. Es giebt deren zwei, von

Digitized by Google

Gegen Jodäthyl verhält sich das Chrysanilin wie gegen Jodmethyl. Die Krystalle, welche sich nach mehrstündiger Digestion einer alkoholischen Lösung von Chrysanilin mit Jodäthyl abgesetzt hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Krystalle sind das *Dijodhydrat des Triäthylchrysanilins*, welche dem methylirten Jodhydrat in jeder Beziehung gleichen. Bei 100° getrocknet enthalten sie:

$$C_{26}H_{31}N_3I_2 = C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3,2HI.$$

Unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet, hält das Salz Wasser zurück, und zwar 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Salz.

Das dem Dijodhydrate entsprechende Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher in Wasser nur wenig löslich ist. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{26}H_{31}N_3PtCl_6 = C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3,2HCl,PtCl_4.$$

Ich habe auch das jodwasserstoffsaure Salz der triamylirten Verbindung krystallisirt erhalten, bis jetzt ist dieses Salz aber noch nicht analysirt worden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch die phenylirten Abkömmlinge des Chrysanilins existiren. Mit einem Ueberschuss von Anilin und Essigsäure, bis zum Siedepunkt des ersteren erhitzt, entwickelt das Chrysanilin Ströme von Ammoniak. Es entsteht eine tief braune Lösung, aus welcher man nach Zusatz von Alkali das Anilin mittelst Wasserdampf entfernt. Aus dem braunen Rückstande lässt sich ein tiefbraunes Chlorhydrat darstellen, welches in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Dasselbe ist bis jetzt nicht analysirt worden.

---

denen das Dipikrat das schwerer lösliche und am schönsten krystallisirende ist. Man erhält es, wenn man ein Chrysanilinsalz mit einer Lösung von Pikrinsäure in Wasser fällt, den Niederschlag auswäscht und in Alkohol löst. Vermischt man die kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer kaltgesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol, so schiessen nach längerem Stehen prächtige rubinrothe Nadeln des Dipikrats an. Bei 100° hält das Salz 1 Mol. Wasser zurück. Bei 110° getrocknet wird es wasserfrei. Seine Zusammensetzung ist

$$C_{32}H_{23}N_9O_{14} = C_{20}H_{17}N_3,[C_6H_3(NO_2)_3O]_2.$$

Digitized by Google

Ueber die Herkunft und Bildungsweise des Chrysanilins ist noch immer ein unerquickliches Dunkel verbreitet. Alle Versuche, diesen Körper in einer einfachen glatten Reaction zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Seit meiner ersten Arbeit über das Chrysanilin haben die Herren Girard, de Laire und Chapoteaud Versuche über die bei der Rosanilinfabrikation als Nebenproducte auftretenden Farbstoffe veröffentlicht und neben anderen unter dem Namen *Chrysotoluidin* einen Körper beschrieben, welcher in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chrysanilin zeigt. Wie das Rosanilin aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin entsteht, soll das Chrysotoluidin aus 3 Mol. Toluidin gebildet, mithin durch die Formel,

$$C_{21}H_{21}N_3,$$

dargestellt werden, während die für das Chrysanilin geltende Formel,

$$C_{20}H_{17}N_3,$$

ist. Der Gedanke lag nahe, Chrysanilin und Chrysotoluidin für identisch zu halten. In der That weichen beide Substanzen in ihrer Zusammensetzung kaum um ein viertel Procent Kohlenstoff, wohl aber um ein ganzes Procent Wasserstoff von einander ab, so dass sich meine für das Chrysanilin gefundenen Versuchszahlen nicht wohl mit den von der Chrysotoluidinformel verlangten Werthen in Einklang bringen lassen.

Die Frage wird aber kaum durch die Analyse allein entschieden werden können, vielmehr durch eine genaue Vergleichung der beiden Substanzen zu lösen sein. Von der Pariser Ausstellung her stand mir noch eine kleine Menge Chrysotoluidin zur Verfügung; aus diesem Präparate habe ich mich indessen vergeblich bemüht, das schöne so charakteristische Nitrat darzustellen, durch welches das Chrysanilin ausgezeichnet ist. Dieser Mangel an Erfolg kann aber von der unvollkommenen Reinheit des angewendeten Chrysotoluidins herrühren, und die Frage, ob beide Substanzen, das Chrysanilin und das Chrysotoluidin, identisch sind, dürfte vor der Hand noch eine offene bleiben müssen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr.

Digitized by Google

Sell und Hrn. Julius Jármay für die mir bei Anstellung dieser Versuche geleistete Hilfe meinen Dank auszusprechen.

---

5) Ueber die chemische Natur des Anilingrüns.

(Gemeinschaftlich mit Charles Girard.)

Die Fabrikatiou der Anilinfarben, obwohl noch so neuen Ursprungs, hat sich gleichwohl schon nach so mannichfaltigen Richtungen verzweigt, dass die Wissenschaft nur mühsam und aus der Ferne allen den zahlreichen Entdeckungen folgt, welche sich auf diesem grossen Industrie-Gebiete alltäglich vollenden. Wenn es den Untersuchungen der Chemiker bisher gelungen war, Schritt für Schritt Zusammensetzung und Bildungsweise des Anilinroths und seiner blauen und violetten Abkömmlinge aufzuklären, so hatte man sich bis jetzt vergeblich bemüht, auch die Natur der prachtvollen grünen Farbstoffe zu ermitteln, mit denen die Reihe der aus der Steinkohle abstammenden tinctorialen Körper durch die Ausdauer und den Erfindungsgeist der Fabrikanten in letzter Zeit bereichert worden ist.

Wir haben uns im Laufe des verflossenen Jahres vielfach mit dem grünen Farbstoffe beschäftigt, welcher in dem Handel unter dem Namen *Jodgrün* geht und dessen industrielle Verwerthung schnell einen ausserordentlichen Aufschwung genommen hat. Wir wollen in Nachfolgendem etwas ausführlicher die Ergebnisse mittheilen, zu denen uns die Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers geführt hat.

Der mit dem Namen Jodgrün (vert à l'iode) bezeichnete Färbekörper entsteht als Nebenproduct in der Fabrikation der durch Methylirung und Aethylirung aus dem Rosanilin gebildeten violetten Farbstoffe, welche der Eine*) von uns vor etwa sechs Jahren in die Industrie eingeführt hat. Es ist zumal bei der Darstellung des Methylvioletts, dass das Jodgrün gebildet wird. Die erste Beobachtung des Jodgrüns geht bis zur Entdeckung der methylirten Violette zurück, allein sie beschränkte sich damals auf die Wahrnehmung der grünen Umrandung, mit welcher sich ein violetter Fleck umzieht,

*) Hofmann, dies. Journ. **93**, 208.

Digitized by Google

wenn man einen Tropfen des Rohproductes der Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und Rosanilin auf Fliesspapier fallen lässt. Alle Versuche, diesen grünen Farbstoff zu isoliren, sind fruchtlos geblieben, so lange man im kleinen Maassstabe arbeitete, und es war wiederum der Industrie, die schon so oft den Fortschritt der Wissenschaft beschleunigt hat, vorbehalten, eine genauere Kenntniss des neuen Körpers anzubahnen, indem es ihr gelang, zunächst das Grün von dem Violett zu trennen, dann aber die Bedingungen seiner Bildung soweit zu ermitteln, dass man an seine Verwerthung in der Färberei denken konnte. Schon im Laufe des Jahres 1866 war das Jodgrün Gegenstand einer regelmässigen Fabrikation im Grossen geworden, welche seitdem eine ausserordentliche Ausdehnung gewonnen hat.

Fabrikation des Jodgrüns.

Zum bessern Verständniss des Folgenden wird es zweckmässig sein, einige Worte über die Fabrikation des Jodgrüns vorauszuschicken.

Die Agentien, welche in der Regel in Anwendung kommen, sind Rosanilin-Acetat, Jodmethyl und Methylalkohol, sämmtlich im Zustande völliger Reinheit. Die Mischungsverhältnisse wechseln innerhalb beträchtlicher Grenzen. Die folgenden liefern ein befriedigendes Resultat:

1 Th. Rosanilin-Acetat,
2 Th. Jodmethyl,
2 Th. Methylalkohol.

Man kann das Jodmethyl durch eine äquivalente Menge Brommethyl (1,3 Th.) ersetzen; in der Fabrikation giebt man aber dem Jodmethyl den Vorzug*).

*) Wenn man die niedrigen Preise bedenkt, auf welche das Brom durch die grossartige Bromfabrikation aus den Stassfurter Abraumsalzen herabgesunken ist, wenn man ferner das kleinere Aequivalent des Broms in Erwägung zieht, so ist es befremdlich, dass die Industrie noch keine grösseren Anstrengungen gemacht hat, das Jod in der Farbenfabrikation durch das Brom zu ersetzen. Unter diesen Umständen verdienen einige Erfahrungen Beachtung, welche wir im Laufe unserer Untersuchungen zu machen Gelegenheit gehabt haben. Die Hauptschwierigkeit bei der Handhabung des Brommethyls und Brom-

Digitized by Google

Die Reaction erfolgt in grossen Autoclaven von emaillirtem Schmiede- oder Gusseisen, welche einem Druck von 25 Atmosphären zu widerstehen im Stande sind. Diese Apparate sind von einer Wärmehülle umgeben, in welcher 8 bis 10 Stunden lang ein Strom siedenden Wassers circulirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Operation beendet und man lässt den Autoclaven erkalten. Derselbe enthält nunmehr in Methylalkohol gelöst ein Gemenge violetter und grüner Farbstoffe, ausserdem hat sich in beträchtlicher Menge Essigsäure-Methyläther und endlich Methyläther selbst gebildet, welcher beim Oeffnen des Autoclaven mit Gewalt ausströmt. Nachdem die flüchtigen Producte durch Destillation entfernt sind, benutzt man die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen gebildeten Farbstoffe im Wasser um sie von einander zu scheiden.

Zu dem Ende wird der in dem Autoclaven zurückgebliebene Farbenbrei in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen. Das Grün löst sich vollständig, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst, mit Ausnahme einer kleinen Quantität, welche durch die während der Reaction in Freiheit gesetzte Säure in Lösung geht. Das unlösliche Violett wird durch Filtration getrennt. Um die kleine Menge gelösten Violetts niederzuschlagen, fügt man zu der Flüssigkeit Kochsalz, indem man gleichzeitig die freie Säure durch Natriumcarbonat abstumpft. Um in der tiefgefärbten Flüssigkeit den Sättigungspunkt zu erkennen, filtrirt man von Zeit zu Zeit eine Probe ab, und taucht statt des Lakmusstreifens einen dünnen Seidestrang in die Lösung; sobald derselbe eine rein

---

äthyls liegt offenbar in den niedrigen Siedepunkten beider Verbindungen (13° und 40°), welche grosse Verluste herbeiführen. Man kann diese Schwierigkeit sehr einfach umgehen, wenn man das so leicht darstellbare Bromamyl, von dem wohlgelegenen Siedepunkte 120°, in Gegenwart beziehungsweise von Methyl- und Aethylalkohol mit den zu methylirenden und äthylirenden Basen in den Autoclaven bringt. In einer ersten Phase der Reaction entsteht unter Rückbildung von Amylalkohol Brommethyl und Bromäthyl,

$$C_5H_{11}Br + CH_3HO = C_5H_{11}HO + CH_3Br,$$

welche die Methylirung und Aethylirung fast ebenso gut besorgen, als reines Brommethyl und Bromäthyl.

Digitized by Google

grüne Farbe annimmt, ohne alle Beimischung von Violett oder Blau, hört man mit dem Zusatz von Natriumcarbonat auf: die Fällung des Violetts ist vollendet.

Die vollkommen erkaltete Flüssigkeit geht zur Abscheidung des zuletzt gefällten Violetts nochmals durch ein Sandfilter und wird alsdann durch eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser gefällt. Da das Pikrat des Grüns in Wasser nur wenig löslich ist, so wird es auf einem Filter gesammelt, flüchtig mit Wasser gewaschen, und nach dem Abdampfen als Färbebrei (pâte) in den Handel gebracht. Die in dem beschriebenen Processe als Nebenproducte erhaltenen violetten Körper sind begreiflich nicht verloren. Man verwandelt sie, da sie als Jodide fallen, durch Einwirkung von Natriumhydrat in die entsprechenden Basen, welche von Neuem unter geeigneten Bedingungen mit Jodmethyl behandelt werden, um weitere Mengen von Jodgrün zu liefern.

Darstellung des krystallisirten Jodgrüns.

Um das Jodgrün im krystallisirten Zustande zu erhalten, bedarf es nur einer leichten Modification des beschriebenen Ganges. Zunächst wird man das gefärbte Reactionsproduct in eine weit geringere Menge siedenden Wassers eingiessen, dann aber nach dem Zusatze des Kochsalzes die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge von Natriumcarbonat versetzen, um der vollständigen Ausfällung der violetten Materien sicher zu sein, selbst auf die Gefahr hin, eine kleine Menge des grünen Farbstoffs, welcher durch einen Ueberschuss von Natriumcarbonat, zumal beim Sieden, leicht verändert wird, zu opfern. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten in beträchtlicher Menge Krystalle von Jodgrün ab, welche ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen werden, um kleine Mengen von anhängendem Kochsalz zu trennen. Man trocknet die Krystalle schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur.

Um die so gewonnenen Krystalle in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, wurden sie in warmem absoluten Alkohol gelöst, und die Lösung nach dem Filtriren in einen grossen Ueberschuss völlig trockenen Aethers ge-

Digitized by Google

gossen; es entstand ein glänzender krystallinischer Niederschlag, welchen man auf einem Filter sammelte, mit kaltem Aether wusch und nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure trocknete. Der krystallinische Niederschlag ward schliesslich in warmem Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich prächtige Prismen des chemisch reinen Jodgrüns ab. Diese Krystalle, welche den eigenthümlichen Metallglanz der Flügeldecke der Canthariden zeigen, sind das Jodid der Base.

Bei einer anderen Darstellung war die Abscheidung des Violetts mittelst Kochsalz und Natriumcarbonat minder glücklich von statten gegangen. Man fand es zweckmässig, die aus der mit Kochsalz und Natriumcarbonat versetzten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle in absolutem Alkohol zu lösen und mit trockenem Aether zu fällen, diese Behandlung mit Alkohol und Aether zu wiederholen, die letzte Aetherfällung in heissem Wasser zu lösen und die aus dem Wasser abgeschiedenen Krystalle schliesslich aus warmem Alkohol umzukrystallisiren.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass wir auch bisweilen die Lösungen des Grüns, wie man sie nach Behandlung der Rohlauge mit Kochsalz und Natriumcarbonat erhält, direct mit Jodkalium gefällt haben. Das Grün, welches in concentrirter Jodkaliumlösung nahezu unlöslich ist, fällt alsbald in flimmernden Krystallen aus, welche nach den oben angeführten Methoden weiter gereinigt werden.

Sämmtliche auf den angegebenen Wegen erhaltenen Präparate, mehrere Tage lang über Schwefelsäure getrocknet, zeigten bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung.

Die beschriebenen Reinigungsmethoden sind zeitraubend und kostspielig, sie waren indessen, um zuverlässige analytische Resultate zu erhalten, nothwendig, da einerseits dem Grün hartnäckig eine kleine Menge des mit ihm gebildeten Violetts anhängt, andererseits das Grün selbst, wie sogleich weiter unten gezeigt werden soll, mit Leichtigkeit wieder in Violett übergeht.

Zusammensetzung der Jodverbindung. Zahlreiche Analysen, welche wir mit Präparaten von verschiedener Darstellung

Digitized by Google

ausgeführt haben, zeigen, dass das über Schwefelsäure getrocknete Anilingrün nach der Formel:

$$C_{25}H_{33}N_3OI_2 = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3I\\CH_3I'\end{matrix}\right.H_2O,$$

zusammengesetzt ist.

Lässt man das schwefelsäure-trockene Salz etwa zweimal vierundzwanzig Stunden im luftleeren Raume liegen, so erleidet es einen Gewichtsverlust, welcher 1 Mol. Wasser entspricht. Dass das zurückbleibende Salz die wasserfreie Verbindung ist, wurde überdies durch die Analyse festgestellt. Uebrigens möge schon hier bemerkt werden, dass es nicht leicht ist, die wasserfreie Jodverbindung im reinen Zustande zu erhalten. Das Gewicht der Verbindung wird *in vacuo* nicht constant. Nachdem 1 Mol. Wasser ziemlich rasch entwichen ist, nimmt das Gewicht des Körpers wochenlang Milligramm um Milligramm im luftleeren Raume ab, indem eine langsame Zersetzung eintritt. Dieser Umstand hat bei der Untersuchung viele Schmerzen verursacht.

Platinsalz. Die Zusammensetzung der Jodverbindung ist durch die Analyse mehrerer anderer Salze controlirt worden. Behandelt man die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes in der Kälte oder unter *gelindem* Erwärmen mit Chlorsilber, so entsteht unter Ausscheidung von Jodsilber das entsprechende Chlorid. Alle Versuche, dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Das Chlorid trocknet *in vacuo* über Schwefelsäure zu einer grünen, durchsichtigen, spröden, glasartigen Masse ein. Die Lösung desselben liefert mit Platinchlorid einen braunen, nicht krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag, welcher im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung

$$C_{25}H_{31}N_3PtCl_6 = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3Cl\\CH_3Cl'\end{matrix}\right.PtCl_4$$

besitzt.

Pikrat. Eine der schönsten und beständigsten Verbindungen, welche dieser Reihe angehören, ist das pikrinsaure Salz. Es wurde bereits oben erwähnt, dass die Industrie mit der ihr eigenthümlichen Spürkraft sehr bald auf die Pikrin-

Digitized by Google

säure als Fällungsmittel für das Jodgrün gefallen ist und dass in der That ein nicht unbeträchtlicher Theil des im Handel vorkommenden Farbstoffs die pikrinsaure Verbindung darstellt.

Versetzt man eine wässerige Lösung der Jodverbindung mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung, so entsteht alsbald eine dunkelgrüne, scheinbar amorphe Fällung, die in Wasser fast absolut unlöslich ist. Nach dem Auswaschen ist keine Spur von Jod in dem Niederschlage zurückgeblieben. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag krystallinisch, aber erst beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem das Salz ausserordentlich schwer löslich ist, zeigt sich dieser Körper in seiner ganzen Schönheit. Beim langsamen Erkalten der Lösung setzen sich wohlausgebildete Prismen ab, gelbgrün im durchfallenden Lichte, wie frisch angeätztes Kupfer im reflectirten Lichte glänzend. Das Salz ist wasserfrei und kann ohne die geringste Veränderung bei 100° getrocknet werden.

Seine Zusammensetzung entspricht der des Jodids und wird durch die Formel

$$C_{37}H_{35}N_9O_{14} = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\begin{cases}(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3O\\(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3O\end{cases}$$

ausgedrückt.

Auch das *essigsaure* und *salpetersaure Salz* des Grüns sind auf weiter unten anzugebenden Wegen erhalten worden. Das erstere krystallisirt in feinen Nadeln, letzteres in Prismen. Noch verdient schliesslich eine ausserordentlich schön krystallisirende und durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Doppelverbindung des *Jodids mit Jodzink* erwähnt zu werden, welche durch Fällung der Jodverbindung mit Jodzink, Zinkacetat oder Zinksulfat entsteht. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. Die trockene Substanz wird bei 100° nicht zersetzt. Die Analyse dieses Salzes ist noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gekommen. Die durch Tanninlösung gefällte Verbindung haben wir gar nicht zu analysiren versucht.

Wenn die zahlreichen Analysen, die wir von dem Jodid, von dem Platinsalze und dem Pikrat ausgeführt haben, über die Zusammensetzung des Jodgrüns und seiner Abkömmlinge erhebliche Zweifel nicht wohl lassen konnten, so hat doch

Digitized by Google

das Studium der Umwandlungen, welche der Farbstoff erleidet, weitere willkommene Belege für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln geliefert.

Umwandlungen des Jodgrüns.

Es wurde bereits erwähnt, dass das jodwasserstoffsaure Salz im luftleeren Raume kein constantes Gewicht annimmt. Werden Krystalle, welche einige Monate im luftleeren Raume gestanden haben, mit Wasser übergossen, so färbt sich dasselbe schön grün; übergiesst man sie dagegen mit Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Farbe an. Entfernt man die grüne wässerige Lösung von den ungelöst gebliebenen Krystallen, so lösen sich diese letzteren nunmehr in Alkohol mit schön violetter Farbe. Diese Umbildung in Violett erfolgt weit vollständiger und schon in einigen Stunden, wenn man die Krystalle des Jodids der Temperatur des siedenden Wassers aussetzt; sie ist augenblicklich bei einer Temperatur von 130—150°. In siedendem Anilin z. B. löst sich das grüne Jodid mit prachtvoll violetter Farbe.

Der Uebergang von Grün in Violett ist mit einem sehr beträchtlichen Gewichtsverlust verbunden. Als die schwefelsäure-trockenen Krystalle, um die Natur dieses Verlustes zu ermitteln, in einem Destillirapparate erhitzt wurden, verdichtete sich zunächst etwas Wasser, alsdann destillirten farblose das Licht stark brechende Oeltropfen, welche in Wasser untersanken und an ihren Eigenschaften als Jodmethyl erkannt wurden. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde das Destillat mit alkoholischem Ammoniak vermischt. Beim Abdampfen bildeten sich die charakteristischen Krystalle von Tetramethylammoniumjodid.

Die Ermittelung des Gewichtsverlusts zeigt, dass sich bei andauernder Einwirkung der Wärme (120°) von dem Molekül des über Schwefelsäure getrockneten jodwasserstoffsauren Salzes genau 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Jodmethyl abspalten, dass mithin die Umbildung nach der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3I\\CH_3I\end{matrix}\right.H_2O = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,CH_3I + H_2O + CH_3I.$$

Digitized by Google

Dass der violette Rückstand in der That die ihm in dieser Gleichung zugetheilte Zusammensetzung besitze, wurde überdies durch die Analyse festgestellt, welcher sowohl der direct erhaltene Rückstand, als auch eine aus demselben durch Behandlung mit Wasser und Alkohol dargestellte, in langen dünnen Nadeln krystallisirende Verbindung unterworfen wurde. Die Analyse ergab für die bei 120° getrocknete Substanz die Formel

$$C_{24}H_{28}N_3I = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,CH_3I$$

und es zeigte sich somit, dass dieses violette Salz wesentlich von dem bereits früher bekannten *), dem jodwasserstoffsauren Trimethylrosanilin,

$$C_{23}H_{26}N_3I = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,HI,$$

verschieden ist, was auch die bestimmter ausgesprochene Krystallform, namentlich aber der viel blauere Ton andeutet, welchen dieser Farbstoff der Seide und Wolle ertheilt.

Der Uebergang von Grün in Violett unter Ablösung von Jodmethyl findet ebensowohl statt, wenn der Farbstoff auf einem Gewebe fixirt ist, als bei dem freien Farbstoffe. Interessant ist es, dass die grüne Farbe permanent wird, sobald man die Abspaltung des Jodmethyls auf die eine oder andere Art verhindert. Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes können in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt werden, ohne dass sich die grüne Farbe verändert.

Die Bildung des blauvioletten Farbstoffs aus dem jodwasserstoffsauren Grün findet noch unter anderen nicht minder interessanten Bedingungen statt. Digerirt man eine methylalkoholische Lösung des Grüns in zugeschmolzener Röhre 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade, so haben sich in der Flüssigkeit, welche eine tief-blauviolette Farbe angenommen hat, lange cantharidengrüne Nadeln abgesetzt, welche sich, da sie in Alkohol, selbst in siedendem, ausserordentlich schwer löslich sind, mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit erhalten lassen. Sie werden am besten aus Methylalkohol, in dem sie

*) Hofmann, Exposition universelle de 1867, Rapports du Jury international Vol. VII, p. 263.

Digitized by Google

etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt. Die Analyse dieser Krystalle zeigt, dass sie die merkwürdige Zusammensetzung

$$C_{26}H_{34}N_3I_3 = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\begin{cases}CH_3I\\CH_3I\\CH_3I\end{cases}$$

besitzen. Dieselbe Verbindung haben wir bisweilen auch bei der directen Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylrosanilin sich bilden sehen. Neben diesen schwer löslichen Krystallen, deren Lösung violett mit einem vorwaltenden Stich ins Blaue färbt, bildet sich noch ein zweites Salz gleichfalls von blauviolettem, aber gleichwohl weniger bestimmt ins Blaue ziehenden Farbenton. Dieses Salz ist ausserordentlich löslich in Alkohol, lässt sich aber durch langsames Abdampfen der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit krystallisiren. Die Analyse desselben hat die Zusammensetzung bestätigt, welche die Untersuchung der schwerlöslichen Krystalle im Voraus vermuthen liess. Das lösliche Salz ist das complementäre Product des unlöslichen; es ist dieselbe Verbindung, welche sich bei dem freien Erhitzen des jodwasserstoffsauren Grüns erzeugt, nämlich:

$$C_{24}H_{28}N_3I = C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,CH_3I.$$

Ein Molekül des jodwasserstoffsauren Grüns erleidet in methyl-alkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck dieselbe Veränderung, welche beim Erhitzen unter gewöhnlichen Bedingungen stattfindet, allein das abgespaltene Jodmethylmolekül, welches früher in die Atmosphäre entweichen konnte, wirft sich nunmehr auf ein zweites Grünmolekül und verwandelt dasselbe in die schwerlösliche Verbindung mit 3 Mol. Jodmethyl

$$\underbrace{2\left[C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\begin{cases}CH_3I\\CH_3I\end{cases}\right]}_{\text{Grün}} = \underbrace{C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\begin{cases}CH_3I\\CH_3I\\CH_3I\end{cases}}_{\substack{\text{Schwerlösliches}\\\text{Violett}}} + \underbrace{C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,CH_3I}_{\substack{\text{Leichtlösliches}\\\text{Violett}}}$$

Neben den beiden Violetten wird in der beschriebenen Reaction keine andere Verbindung gebildet; in den Digestions-

Digitized by Google

röhren ist kein Druck vorhanden, beim Oeffnen derselben wird keine Gasentwickelung beobachtet.

Nebenproducte bei der Darstellung des Jodgrüns.

Bei den vielen Versuchen, die im Laufe dieser Untersuchung über die Bildung des grünen Farbstoffs angestellt worden sind, haben wir häufig ein ungefärbtes Nebenproduct beobachtet, welches sich stets erzeugt, wenn man, sei es in den Mischungsverhältnissen, sei es in der Temperatur oder der Dauer des Erhitzens, sehr weit von den Bedingungen abweicht, welche wir im Anfange dieser Abhandlung als günstige bezeichnet haben. Dieser Körper, welcher auch bei der Darstellung im Grossen nicht selten in unliebsamer Menge beobachtet wird, so dass manchen Fabrikanten Tausende von Kilogrammen davon unbenutzt im Wege liegen, lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Farbstoffen leicht in der Art trennen, dass man das Product der Reaction mehrfach mit heissem Alkohol auszieht, in dem die farblose Substanz fast unlöslich ist. Wird die an heissen Alkohol nichts mehr abgebende Materie nunmehr in warmem Wasser gelöst, so bleiben die in Alkohol schwer löslichen Violette zurück, während sich die farblose Substanz leicht löst. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schiessen Krystalle an, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten kann.

Octomethylirtes Leucanilin. Der in Rede stehende Körper, den man nicht selten in zolllangen prismatischen Krystallen von lichtgelber Farbe erhält, ist ein scharf ausgeprägtes, aber leicht oxydirbares Jodid, weshalb er, wie die meisten der hier beschriebenen Verbindungen, im luftleeren Raum getrocknet werden muss. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{28}H_{42}N_3I_3O = C_{20}\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3I\\CH_3I\\CH_3I\end{matrix}\right\}H_2O.$$

Diese Formel wird unzweideutig durch die Analyse einer entsprechenden Platinverbindung getragen. Versetzt man die mittelst Chlorsilber entjodete Lösung der eben erwähnten Verbindung mit Platinchlorid, so fällt ein hellgelber, undeutlich

Digitized by Google

krystallinischer Niederschlag, welcher, *in vacuo* getrocknet, die folgende Zusammensetzung

$$C_{56}H_{84}N_6Pt_3Cl_{18}O_2 = 2\left[C_{20}H_{16}N_3\begin{cases}(CH_3)_2\\(CH_3)_3\end{cases}\begin{cases}CH_3Cl\\CH_3Cl\\CH_3Cl\end{cases}\right],3PtCl_4,2H_2O$$

besitzt.

Man kann sich den Körper, dessen Jod- und Platinverbindung hier beschrieben worden sind, entstanden denken durch das Hinzutreten zweier Methylgruppen zu dem Molekül des schwerlöslichen violetten Jodids. Zu dem leichtlöslichen Violett steht diese farblose Verbindung genau in derselben Beziehung, wie das jodwasserstoffsaure Leucanilin zu dem entsprechenden Rosanilinsalz

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3,HI}_{\text{Rosanilinsalz}} \qquad \underbrace{C_{20}H_{16}N_3,\overset{(CH_3)_3}{CH_3I}}_{\text{Leichtlösliches Violett; Jodid}}$$

$$\underbrace{H_2\,C_{20}H_{19}N_3\begin{cases}HI\\HI\\HI\end{cases}}_{\text{Leucanilinsalz}} \qquad \underbrace{(CH_3)_3\,C_{20}H_{16}N_3\begin{cases}CH_3I\\CH_3I\\CH_3I\end{cases}}_{\text{Farbloses Jodid}}$$

Dass dem farblosen Körper, der sich, wenn man will, als ein *octomethylirtes Leucanilin* auffassen lässt, wirklich diese Stellung zukomme, lässt sich nicht wohl bezweifeln. Man kann denselben in der That mit der grössten Leichtigkeit hervorbringen, wenn man Jodmethyl direct auf Leucanilin einwirken lässt. Zu dem Ende werden 1 Th. Leucanilin, $2^1/_2$ Th. Jodmethyl und 2 Th. Methylalkohol 10 Stunden lang in einem Autoclaven auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Verschlusses entweicht viel Gas und die ausgegossene Flüssigkeit zeigt sich in zwei Schichten gespalten, von denen die untere Jodmethyl, die obere eine methyl-alkoholische Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes des octomethylirten Leucanilins ist. Letztere liefert alsbald eine schöne Krystallisation des Salzes, welches man nur noch ein Mal in Wasser aufzulösen hat, um beim Erkalten vollkommen reine Krystalle zu erhalten. Es könnte auf den ersten Blick befremden, dass sich bei den oben angegebenen Proportionen noch eine Quantität unverbrauchten Jodmethyls in dem Producte der Reaction wie-

Digitized by Google

derfindet, da in dem zugeführten Jodmethyl kaum mehr als die halbe Summe der Methylgruppen vorhanden ist, deren es bedarf, um das Leucanilin-Molekül zu octomethyliren. Allein die von dem Jodmethyl begonnene Methylirung vollendet sich offenbar mit Hilfe des vorhandenen Methylalkohols, indem sich der zunächst abgeschiedene Jowasserstoff wieder in Jodmethyl verwandelt, um von Neuem zu wirken. Nach dem angeführten Verfahren erhält man fast die theoretische Ausbeute.

Die beschriebene Jodverbindung hat unser Interesse zumal aus dem Grunde in Anspruch genommen, weil sich die entsprechende Base mit Leichtigkeit in Freiheit setzen lässt, und ihr Studium die etwas mangelhafte Untersuchung der freien Violett- und Grünbasen zu ergänzen versprach. Behandelt man die gelinde erwärmte Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so entsteht alsbald eine farblose, stark alkalische, Kohlensäure aus der Luft anziehende und Metalloxyde fällende Flüssigkeit, welche sich selbst in Gegenwart von Natronlauge stundenlang ohne Zersetzung im Sieden erhalten und schliesslich zu einem Syrup eindampfen lässt. Diese Flüssigkeit enthält offenbar die freie Base:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ C_{20}H_{16}N_3 \\ (CH_3)_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3,HO \\ CH_3,HO. \\ CH_3,HO\end{matrix}\right.$$

Mit Jodwasserstoffsäure liefert sie wieder das Jodid, welches als Ausgangspunkt für ihre Darstellung gedient hat, mit Salzsäure und Platinchlorid das beschriebene Platinsalz.

Das dem Rosanilin entsprechende Leucanilin verwandelt sich bekanntlich unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln mit Leichtigkeit in Roth zurück. Der Gedanke lag nahe, die analoge Veränderung bei der octomethylirten Verbindung zu bewerkstelligen. Gelang es, die beiden Additionsmethylgruppen, welche an Stelle des Additionswasserstoffs in dem Leucanilin fungiren, ebenso leicht zu oxydiren, so musste man zunächst auf Violett, dann aber, indem ein weiterer Methylabbau stattfand, auf Grün und schliesslich wieder auf Violett stossen. Diese Oxydation erfolgt aber nur schwierig, am schnellsten und besten noch, wenn man das Jodid an der Luft

Digitized by Google

auf 120° erhitzt. Der Rückstand löst sich mit prachtvoller violetter Farbe in Alkohol auf, allein wahrscheinlich ist hier auch bereits Jodmethyl entwichen. Versucht man den atmosphärischen Sauerstoff durch Oxydationsmittel, selbst schwächere, wie Platinchlorid, Silberoxyd, Bleihyperoxyd, zu ersetzen, so entsteht ephemer ein schönes Grün, alsdann eine violette Farbe, welche aber, indem die Action weiter geht, bald einem unerquicklichen Gelb Platz macht.

Wir haben uns viele Mühe gegeben, die den beschriebenen Jodverbindungen entsprechenden Basen darzustellen, müssen aber gleich bemerken, dass die Ergebnisse unserer Untersuchungen in dieser Richtung viel zu wünschen übrig lassen.

Versetzt man eine concentrirte Auflösung des grünen Jodids in Wasser oder Alkohol mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der sich schnell zu einer harzigen Masse zusammenballt. Auf Zusatz von viel Wasser löst sich dieser Niederschlag wieder vollkommen zu einer anfangs schieferblauen, später farblos werdenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich dieselbe wieder grün. Lösungen dieser Art hatten beinahe ein Jahr lang gestanden; die Ammoniaklösung färbte sich selbst nach so langer Zeit noch wieder grün, die Natronlösung dagegen zeigte eine violette Färbung, offenbar eine Zersetzung andeutend. Werden die beiden violetten Jodverbindungen in Alkohol gelöst (in Wasser sind dieselben nahezu unlöslich) und mit kaustischen Alkalien versetzt, so entfärben sich auch diese Verbindungen. Auf Zusatz von Wasser trüben sich die Lösungen, indem die Basen, welche, wie ihre Jodide in Wasser unlöslich sind, als weisse Fällungen niedergeschlagen werden.

Wir haben bis jetzt eigentlich nur die Base des Grüns einer etwas genaueren Prüfung unterworfen. Die durch starke Natronlauge ausgeschiedene Harzmasse wird nach kurzer Frist hart und spröde. Sie lässt sich alsdann zu einem rothbraunen Pulver zerreiben, dem man auf einem Asbestfilter mittelst Natronlauge alles Jod entziehen kann. Auch aus dem Pikrat lässt sich die Base gewinnen. Man löst das in reinem Alkohol ausserordentlich schwerlösliche Salz in am-

Digitized by Google

moniakalischem Alkohol, in dem es sich leicht, offenbar unter Zersetzung, mit gelber Farbe auflöst. Versetzt man diese Lösung mit starker Natronlauge, so schlägt sich die Base ebenfalls nieder. Die so gewonnene Grünbase hat zur Darstellung des im Vorhergehenden erwähnten Grün-Acetats und Grün-Nitrats gedient. Es lässt sich kaum bezweifeln, dass man auf ähnliche Weise auch die Basen der beiden mit dem Grün in so naher Beziehung stehenden Violette erhalten wird.

Wie dem aber auch sei, wir glauben uns gleichwohl, obschon wir die Unvollständigkeit dieses Theils unserer Untersuchung gerne einräumen, auch jetzt schon zu dem Schlusse berechtigt, dass die durch Alkalien entfärbten Lösungen der drei Jodide die diesen Salzen entsprechenden Basen enthalten. Ihre Zusammensetzung würde sich in folgenden Formeln darstellen:

Base des leichtlöslichen Violetts $C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3,CH_3,HO.$

Base des Grüns $C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3,HO\\CH_3,HO\end{matrix}\right.$

Base des schwerlöslichen Violetts $C_{20}\overset{H_{16}}{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3,HO\\CH_3,HO.\\CH_3,HO\end{matrix}\right.$

Alle diese Basen, wie auch das octomethylirte Leucanilin, würden der Classe von Körpern angehören, deren erste Glieder der Eine*) von uns vor nahezu zwanzig Jahren entdeckt und unter dem Namen *Ammoniumbasen* in die Wissenschaft eingeführt hat. Zusammensetzung sowohl als Verhalten der vielgenannten Verbindungen stimmen mit dieser Auffassung vollkommen überein.

Die Reihe der durch Methylirung aus dem Rosanilin entstehenden Körper ist durch unsere Arbeit um ein Wesentliches erweitert worden. Dem jodwasserstoffsauren Rosanilin entstammen in ununterbrochener Reihe die folgenden Methylderivate:

Jodhydrat des Rosanilins . . . . . $C_{20}H_{19}N_3,HI.$

Jodhydrat des Methylrosanilins . . . $C_{20}\overset{H_{18}}{CH_3}N_3,HI$

*) Hofmann, dies. Journ. 53, 285.

Digitized by Google

Jodhydrat des Dimethylrosanilins . .	$C_{20}{}^{H_{17}}_{(CH_3)_2}N_3,HI$
Jodhydrat des Trimethylrosanilins . .	$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3,HI$
Jodmethylat des Trimethylrosanilins .	$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3,CH_3I$
Dijodmethylat des Trimethylrosanilins	$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3,(CH_3I)_2$
Trijodmethylat des Trimethylrosanilins	$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3,(CH_3I)_3$
„ des Pentamethylleucanilins	$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_5}N_3,(CH_3I)_3$.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Erscheinungen, welche die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche für die Methylreihe constatiren, sich auch in der Aethylreihe beobachten lassen. Die Reactionen erfolgen aber langsamer und weniger präcise; auch sind die gebildeten Producte minder krystallinisch. Was die Farbe anlangt, so hat der grüne Ton der dem Methyljodgrün entsprechenden Aethylbase einen Stich ins Gelbe. Aus diesem Grunde sind auch die Aethylkörper bis jetzt kaum Gegenstand einer regelmässigen Fabrikation geworden.

Wir können diese Arbeit nicht schliessen, ohne denjenigen zu danken, welche uns bei derselben unterstützt haben. Die Untersuchung hat viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen. Obwohl wir schon vor etwa acht Monaten im Stande waren, in allgemeinen Zügen der deutschen chemischen Gesellschaft ihre Hauptergebnisse mitzutheilen, so ist es uns doch erst im Laufe des Sommers gelungen, auch der letzten Versuchszahlen, welche zur experimentalen Feststellung unserer Auffassungen erforderlich waren, uns zu versichern. Hrn. Dr. J. H. Buff aus Giessen danken wir für die Umsicht und Ausdauer, mit welcher er den Gang der Versuche überwacht hat, sowie für seine Mitwirkung bei den zahlreichen Analysen, bei deren Ausführung wir auch von den Hrn. Dr. Bulk und Karl Sarnow freundlichst unterstützt worden sind. Endlich müssen wir mit lebhaftem Dank

Digitized by Google

der Liberalität gedenken, mit der uns Hr. Alexander Clavel in Basel für mannichfaltige Versuche, welche in grösserem Maasstabe angestellt werden mussten, die reichen Hilfsquellen seines schönen Etablissements zur Verfügung gestellt hat.

LXXII.

Ueber die chemische Constitution des Pyroxylins.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl.

(A. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. April 1869.)

Es ist bisher noch nicht mit Sicherheit entschieden, welche Constitution dem unter dem Namen Pyroxylin bekannten Producte der Einwirkung von Salpetersäure, beziehungsweise salpetersaurer Salze und Schwefelsäure auf Cellulose und dieser verwandte Körper zukomme, eine Thatsache, die ihre Erklärung wohl darin finden dürfte, dass selbst die empirische Zusammensetzung dieses Körpers noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, oder doch ganz erhebliche Abweichungen in den Resultaten, wie sie von verschiedenen Chemikern erhalten wurden, sich finden, und also für einen Schluss auf die Art der Zusammensetzung noch nicht genügend Boden gewonnen ist. Nichtsdestoweniger wird es, wenn auch bei dem Mangel an Kenntniss der empirischen Zusammensetzung und bei der Schwierigkeit, die sich einer präcisen Ermittelung derselbe entgegenstellt, ja sie fast unmöglich macht, an die Aufstellung einer giltigen rationellen Formel nicht zu denken ist, möglich sein, aus dem Verhalten dieses Körpers gegenüber gewissen Einflüssen eine Anschauung über die Gruppirung der näheren Bestandtheile desselben zu gewinnen, und also gewissermaassen eine Schablone zu entwerfen, in welche sich, wenn einmal die Zahlenverhältnisse für die einzelnen Bestandtheile ermittelt sind, die Formel wird einzeichnen lassen.

Unter den Ansichten, die bisher über die Constitution des

Digitized by Google

Pyroxylins aufgestellt worden sind, sind insbesondere drei, die wegen ihrer grösseren oder geringeren Berechtigung eine Berücksichtigung verdienen.

Es ist dies zunächst jene, welche auf Grund der Art und Weise der Bildung, sowie des Verhaltens dieses Körpers gegen nascirenden Wasserstoff wegen, das Pyroxylin als eine Nitroverbindung (als Nitrocellulose) aufzufassen geneigt ist, ferner die zuerst von Béchamp aufgestellte, wonach das Pyroxylin als salpetersaure Nitrocellulose von der Formel:

$$C_{12}H_{17}(NO_2)_4O_{10} + NO_3,$$

zu betrachten sei, wofür er das von ihm ermittelte Verhalten des Pyroxylins gegen Ammoniak als maassgebend annimmt, und endlich die Ansicht W. Crum's, welcher in dem Pyroxylin nur die Gegenwart von Salpetersäure und keiner anderen Oxydationsstufe des Stickstoffs annimmt, und der für diese seine Ansicht die Aehnlichkeit im Verhalten des Pyroxylins mit dem salpetersaurer Salze ins Feld führt.

Ich habe vor geraumer Zeit anlässlich einiger Versuche, die ich mit Pyroxylin anstellte, Gelegenheit gehabt, einige Wahrnehmungen zu machen, bei deren weiterer Verfolgung sich eine Vermehrung der Gesichtspunkte ergab, von denen aus sich ein Schluss über die Natur des Pyroxylins ziehen lässt, und wenn ich im Folgenden die Resultate meiner bezüglichen Untersuchungen mittheile, so geschieht dies zumal in der Absicht, wenn auch nicht die Entscheidung der Frage über die Constitution des Pyroxylins herbeigeführt, so doch zur Lösung dieser Frage etwas beigetragen zu haben.

Es ist eine schon durch W. Crum bekannt gewordene Thatsache, dass sich Pyroxylin in concentrirter Schwefelsäure zu lösen vermag; derselbe giebt weiter an, dass sich beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure von 1,5—1,7 spec. Gew. dargestellten Lösung des Pyroxylins auf 100° C. ein Gas, namentlich Kohlensäure und Stickgas entwickele, und beim weiteren Erhitzen einer solchen, anfangs völlig wasserklaren, Pyroxinlösung haben schon van Kerkhoff und Reutter eine Braunfärbung der Masse beobachtet. Wie ferner W. Crum mittheilt, wird beim Zusammentreffen von Pyroxylin

Digitized by Google

mit Schwefelsäure und metallischem Quecksilber, unter Lösung des Quecksilbers Stickoxydgas entwickelt.

Auch ich habe im Allgemeinen dieselben Resultate erhalten oder wenigstens nicht sehr wesentlich abweichende Wahrnehmungen gemacht, dagegen aber habe ich einen Umstand beobachtet, der jenen Chemikern entgangen zu sein scheint, ein Umstand, dem ich ein ganz bedeutendes Gewicht in Bezug auf die Entscheidung der Frage über die Constitution des Pyroxylins zuschreiben möchte. Meine Versuche bezogen sich sowohl auf das eigentliche Pyroxylin, d. i. also jenes leicht explodirbare Product der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle u. dergl. ähnliche Körper, als auch auf das von Gaudin mit dem Namen *Etherzïn* belegte, in Aether-Alkohol leicht lösliche Product, das unter den bekannten Modalitäten eben auch durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten werden kann. Beide Producte zeigten sich, wenn man die Mengenverhältnisse nicht weiter in Betracht zieht, bezüglich des sofort zu beschreibenden Verhaltens gegen Schwefelsäure einander völlig ähnlich.

Bringt man zu trockenem Pyroxylin oder jenem anderen Producte, wie es als Hauptbestandtheil der sogenannten Collodiumwolle leicht zu haben ist, nachdem man durch Waschen mit Wasser alle löslichen Antheile entfernt hat, concentrirte Schwefelsäure in so grosser Menge als nöthig, um die ganze Masse des Pyroxylins völlig mit Schwefelsäure durchfeuchtet zu machen, und lässt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen, so erscheint nach Verlauf einiger Stunden die ganze Menge des Pyroxylins gelöst, und es hat sich eine völlig farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines Syrups gebildet, welche durch eine Menge kleiner Gasbläschen, die sich in der Flüssigkeit suspendirt erhalten, getrübt erscheint. Gleichzeitig hat sich in dem Gefässe der Raum über der Flüssigkeit mit einem farblosen Dampfe erfüllt, der einen stechend säuerlichen Geruch und eine deutlich saure Reaction zeigt. Dieser Dampf, welcher beim Zusammentreffen mit feuchter Luft deutliche Nebel bildet, wird von Kalihydrat, Aetzkalk und

Digitized by Google

ähnlichen stark basischen Körpern mit Leichtigkeit absorbirt.

Um mich von der Natur dieses Körpers mit Sicherheit zu überzeugen, brachte ich eine Partie mit Schwefelsäure gehörig befeuchteten Pyroxylins über ein mit Kalihydratstücken gefülltes Schälchen unter den Recipienten der Luftpumpe und sorgte durch Verdünnen der Luft für eine beschleunigte Verdunstung dieses flüchtigen Körpers; nach mehrtägigem Stehen im Vacuum war eine völlig klare farblose Lösung des Pyroxylins entstanden, während die zur Bewerkstelligung der Absorption des ausgetriebenen flüchtigen Zersetzungsproductes bestimmten Kalihydratstückchen an ihrer Oberfläche mit einer ziemlich bedeutenden Menge eines krystallinischen weissen Pulvers überdeckt erschienen. Dieses wurde abgeschabt und erwies sich bei der Untersuchung als von salpetrigsaurem Salze völlig freies salpetersaures Kali.

Bei der Natur und den übrigen Eigenschaften des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pyroxylin entwickelten Dampfes konnte keine andere Annahme Platz greifen, als dass es Salpetersäurehydrat sei, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure aus dem Pyroxylin abgeschieden wurde.

Nachdem ich auch für Collodiumwolle das gleiche Verhalten constatirt hatte, schien es mir zunächst wichtig, die Menge der durch diese bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte Zersetzung des Pyroxylins durch concentrirte Schwefelsäure auftretenden Salpetersäure einerseits zu bestimmen, andererseits die Natur der durch die Schwefelsäure entstandenen Lösung des Pyroxylins zu ermitteln. Zur Erreichung des ersteren Zweckes brachte ich eine gewogene Menge im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Pyroxylins mit einer mehr als hinreichenden Menge reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen in ein Schälchen und stellte dieses über eine mit Kalihydrat gefüllte Exsiccatorschale unter den Recipienten der Luftpumpe, während ich unter Vorsichtsmaassregeln, die den Zweck hatten, einen Verlust an Salpetersäuredampf zu vermeiden, für eine möglichst weitgehende Verdünnung der Luft in diesem sorgte.

Nach mehrwöchentlichem Stehen der inzwischen völlig

Digitized by Google

klaren und von Gasbläschen völlig frei gewordenen Flüssigkeit im Vacuum wurde sowohl das in der Exsiccatorschale befindliche, als auch das zur Vermeidung eines Salpetersäureverlustes beim Verdünnen der Luft im Recipienten in Anwendung gebrachte Kalihydrat, dessen Quantität und dessen alkalimetrischer Wirkungswerth vorher bestimmt worden war, zu einer runden Zahl von Cubikcentimetern mit Wasser gelöst und in einem aliquoten Antheile der Lösung der Rest des noch nicht neutralisirten Alkalis acidimetrisch bestimmt. Aus den für einen solchen Antheil erhaltenen Resultaten wurde für die gesammte Menge der Lösung der restliche Gehalt an noch nicht neutralisirtem Kalihydrat berechnet, und es konnte sohin mit ziemlicher Gewissheit ein Schluss auf die Menge der Salpetersäure gezogen werden, die von dem angewandten Kalihydrat absorbirt worden war, beziehungsweise, sofern die Austreibung der Salpetersäure aus der Flüssigkeit auf diesem Wege völlig gelungen wäre, auf die Menge der durch besagte Zersetzung des Pyroxylins entwickelten Salpetersäure.

Die so erhaltenen Zahlen standen indess mit keiner der bisher für das Pyroxylin ermittelten Formeln in genügendem Einklange, und obwohl die so als abgeschieden bestimmte Menge an Salpetersäure weit mehr betrug, als der von Béchamp aufgestellten Formel entsprechende Gehalt des Pyroxylins an Salpetersäure ausmacht, so war sie doch andererseits zu gering, als es die Annahme verlangt hätte, dass der gesammte, den wahrscheinlicheren Formeln des Pyroxylins, wie sie Peligot, Florès Domonte und Ménard aufstellten, entsprechende Stickstoffgehalt in Form von Salpetersäure vorhanden wäre. Indessen sollten sich diese Differenzen bald erklären; als ich nämlich die entstandene klare Lösung des Pyroxylins in concentrirter Schwefelsäure, wie sie bei Ausführung obiger Operation restirte, auf einen Gehalt an Salpetersäure prüfte, zeigte dieselbe eine ganz deutliche Reaction auf freie Salpetersäure, und es konnte nunmehr wenigstens darüber kein Zweifel mehr bestehen, dass auf dem von mir eingeschlagenen Wege eine völlige Austreibung der Salpetersäure nicht gelungen sei.

Digitized by Google

Es lag nahe, die völlige Entfernung der durch Einwirkung von Schwefelsäure freigewordenen Salpetersäure aus der Flüssigkeit auf andere Weise zu versuchen. Indess gaben alle von mir in dieser Richtung angestellten Versuche kein irgend günstigeres Resultat. Durch Einwirkung von, wenn auch nur geringeren, Temperaturerhöhungen lässt sich nicht mit Vortheil eine Beschleunigung der Salpetersäureaustreibung bewerkstelligen, da, wie ich mich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, schon bei einer tief unter 113° C. liegenden Temperatur, welche Sorret als jene bezeichnet, bei der eine weitere Zersetzung der Lösung von Pyroxylin auftritt, eine Braunfärbung der ursprüglich völlig farblosen Flüssigkeit eintritt, in deren Gefolge schon bei Temperaturerhöhungen die 50° C. nicht übersteigen, unter stürmischer Gasentwickelung, von Stickstoffoxyd, Kohlensäure etc. herrührend, eine völlige Zersetzung der Masse zu Stande kommt, so dass natürlich von einem Abdestilliren der freien Salpetersäure nicht die Rede sein kann. Am besten erwies sich noch die Methode, durch bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit durchströmendes Kohlensäuregas, eine möglichst vollständige Austreibung der Salpetersäure zu bewerkstelligen, obwohl auch in dieser Weise, selbst nach mehrstündigem Hindurchleiten völlig trockenen Kohlensäuregases, eine von Salpetersäure freie Flüssigkeit sich nicht erhalten liess.

Nachdem so an eine genügend präcise Bestimmung der als solche vorhandenen Salpetersäure vorläufig nicht zu denken war, eine Bestimmungsmethode des Gesammtgehaltes an Stickstoff oder Oxydationsstufen dieses, in der Flüssigkeit, wie sie allerdings bei Anwendung des Schlösing'schen oder Schulze'schen Verfahrens ausführbar gewesen wäre, meinen Zwecken nicht entsprach, weil eine Bestimmung des gesammten in Form von Oxydationsstufen vorhandenen Stickstoffquantums nicht in meiner Intention lag, unterliess ich es, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen, und wandte mich zunächst zur Ermittelung der Natur jener Substanz, die neben der thatsächlich nachgewiesenen freien Salpetersäure aus dem Pyroxylin entstanden war.

Da ich durch einige Vorversuche ermittelt hatte, dass die

Digitized by Google

durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pyroxylin entstandene klare, von ihrem Gehalte an Salpetersäure möglichst befreite Flüssigkeit, weder beim Verdünnen mit Wasser noch auf Zusatz von Alkohol, noch endlich bei völliger Neutralisation mit einem ätzenden Alkali etwas Unlösliches abschied, wonach also eine Reingewinnung des in der Flüssigkeit enthaltenen organischen Antheiles in einer so einfachen Weise nicht zu erwarten stand, suchte ich zunächst durch Zusatz von kohlensaurem Baryt den Ueberschuss der vorhandenen Schwefelsäure hinweg zu schaffen, um so durch die Gegenwart dieser in der Application anderer etwa geeigneter Methoden, zur Reindarstellung der jedenfalls vorhandenen organischen Verbindung oder Verbindungen, nicht weiter behindert zu sein. Als ich so eine grössere Partie der schwefelsauren Pyroxylinlösung, nachdem dieselbe unter Vermeidung jeder erheblicheren Temperaturerhöhung mit Wasser verdünnt worden war, mit kohlensaurem Baryt völlig neutralisirte, erhielt ich nach dem Abfiltriren des entstandenen völlig weissen Niederschlags, der, wie ich durch die Analyse sicherstellte, nur aus schwefelsaurem und etwas kohlensaurem Baryt bestand, eine neutral reagirende, völlig wasserklare Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum (beim Abdampfen unter höherer Temperatur erlitt sie eine Zersetzung, die sich durch eine Gelbfärbung und eine gleichzeitige Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt bemerkbar machte) zunächst eine Partie kleiner Kryställchen abschied, welche sich als salpetersaurer Baryt erwiesen und endlich nach dem Entfernen dieser zu einer gummiähnlichen amorphen Masse eintrocknete. Dieselbe bestand wesentlich aus dem Barytsalze einer Säure, die sich als in allen Eigenschaften mit der von Braconnot entdeckten, später von Blondeau de Carolles*) und von Fehling**) weiter untersuchten Holzschwefelsäure übereinstimmend zeigte, während eine allerdings nicht erheb-

*) „Ueber die Holzfaser und einige ihrer Verbindungen." Ann. d. Chem. u. Pharm. 52, 412.

**) „Vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure etc. etc." Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 134.

Digitized by Google

liche Menge an salpetersaurem Baryt gleichzeitig vorhanden war. Da eine vollkommene Entfernung des gleichzeitig vorhandenen salpetersauren Salzes mir nicht gelingen wollte, schien es mir völlig zwecklos, eine eingehende Analyse des erhaltenen Barytsalzes zu unternehmen, und ich begnügte mich damit, nach Ausführung einiger Barytgehaltbestimmungen in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate, bei welchen ich in Präparaten von verschiedener Darstellung und Reinigung, von denen indess keines von salpetersaurem Salze frei war, einen Barytgehalt von 21,87, 23,49, 25,64, und 34,42 p.C. fand, die Säure selbst durch vorsichtiges Zersetzen des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure in möglichst reinem Zustande darzustellen, wobei ich eine stark sauer schmeckende, Barytsalze nicht fällende Flüssigkeit erhielt, die in ihrem Verhalten, wie bereits erwähnt, völlige Uebereinstimmung mit den Eigenschaften der Holzschwefelsäure, wie sie Blondeau angiebt, zeigte.

Dies die Resultate meiner Versuche, die, wenn sie auch keine festgestellten Zahlenverhältnisse gefördert haben, doch keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, dass Pyroxylin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte zersetzt und dass dabei einerseits Salpetersäure als Hydrat, andererseits aber eine gepaarte Schwefelsäure, mit grösster Wahrscheinlichkeit Holzschwefelsäure, gebildet werde.

Da bei der so bewerkstelligten Zersetzung, ausser dem Auftreten von Salpetersäure, das keiner anderen Oxydationsstufe des Stickstoffs bemerkt werden konnte, ebenso wenig als die andererseits erhaltene gepaarte Schwefelsäure ein Nitroproduct enthielt, oder als Verbindung eines Nitroproducts mit Schwefelsäure aufgefasst werden konnte, so dürfte die Annahme wohl nicht zu gewagt erscheinen, dass das Pyroxylin thatsächlich nur Salpetersäure enthalte, in einer Form, wie sie in den zusammengesetzten Aethern sich findet und keineswegs als ein Nitroderivat anzusehen sei. Es dürfte demgemäss mit grösser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass das Pyroxylin selbst ein solcher zusammengesetzter Aether von geringerer Beständigkeit sei, der durch Schwefelsäure geradeauf in einen schwefelsauren Aether, beziehungs-

Digitized by Google

weise eine Aetherschwefelsäure und in Salpetersäurehydrat zersetzt werden kann.

Wollte man für das Pyroxylin die Zusammensetzung, welche Peligot u. A. für dasselbe ermittelt haben, und die in der empirischen Formel, $C_6H_9N_3O_{12}$, ihren Ausdruck findet, gelten lassen, so würde seine Constitution sich durch die Formel: $C_6H_9O_3 + 3NO_3$, ausdrücken lassen, und sonach dasselbe als ein neutraler salpetersaurer Aether des Complexes, $C_6H_{12}O_6$, aufzufassen sein, der dann selbst als dreiatomiger Alkohol erscheinen würde.

LXXIII.

Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür.

Otto, Löwenthal und v. Gruber haben über Märker's Oxybenzylbisulfür (dies. Journ. **98**, 110), welches nun Toluolbisulfoxyd heisst, weitere Versuche angestellt mit folgendem Ergebniss (Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**, 101).

Ueber die in grossen glasglänzenden scalenoëderähnlichen Formen anschiessenden Krystalle der Verbindung haben sie nichts weiter hinzuzufügen, als den gegen früher um 2° höheren Schmelzpunkt, 76° C.

Märker's Angabe über die Unlöslichkeit des Toluolbisulfoxyds in wässeriger Kalilauge ist ein Irrthum. Es löst sich theilweis auf und die Lösung enthält die Salze der toluolschwefligen und Toluolschwefelsäure und im Rückstand bleibt Toluolbisulfür:

$$2C_{14}H_{14}S_2O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2 + C_7H_8SO_3 + C_7H_8SO_2.$$

Das Toluolbisulfür stimmte in allen Eigenschaften mit Märker's Metabenzylsulfür überein; die Vff. fügen noch hinzu, dass es durch rauchende Schwefelsäure kalt mit gelber Farbe gelöst wird, in der Wärme mit indigblauer Farbe.

Das von Otto und v. Gruber (dies. Journ. **104**, 101) beschriebene vermeintliche Substitutionsproduct, $C_{14}H_{13}BrSO_2$, ist vielmehr ein Additionsproduct von der Formel

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2,$$

Digitized by Google

welches aus Benzol oder Aether in kleinen, weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln krystallisirt. Dasselbe zersetzt sich mit wässerigem Ammoniak in Toluolbisulfür, Bromammon und *Sulfotoluolamid*, welches letztere in perlglänzenden Blättern von 140° Schmelzpunkt krystallisirt:

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 + 4NH_3 = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2 + 2NH_4Br + 2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right).$$

Aehnlich wirkt Kalilauge auf das Bromür ein.

Das *Bromid der Sulfotoluolsäure*, $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn überschüssiges Brom auf das in Wasser suspendirte Toluolbisulfoxyd einwirkt: $C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 + O_2 = 2\left(\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right)$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol und krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen von 96° Schmelzpunkt. Seine Identität mit dem von Otto und v. Gruber aus Brom und toluolschwefliger Säure dargestellten Präparat wurde durch zahlreiche Versuche festgestellt.

Es ist schwer, bei dieser Operation den gleichzeitigen Einfluss des Sauerstoffs abzuhalten, aber es muss doch wohl möglich sein und dann würde man auf diese Weise das bisher nicht dargestellte Bromür der toluolschwefligen Säure erhalten.

Bromtoluolschwefelsäure erhält man beim Erhitzen von Toluolbisulfoxyd mit überschüssigen Brom bis 120°. Die Lösung enthält viel Bromwasserstoff, ein wenig Schwefelsäure und liefert beim Verdampfen die Bromtoluolschwefelsäure als gelblichen Syrup. Der unlösliche Rückstand besteht bisweilen aus reinem thränenreizenden Oel (Brombenzyl?), bisweilen aus einem krystallinischen Product, welches in verschiedenen Versuchen ungleiche Eigenschaften hat.

Der bromtoluolschwefelsaure Baryt, $C_{14}H_{12}Br_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, wenig in kaltem Wasser löslichen Blättchen, die ein Erhitzen bis 200° vertragen.

Chlor und *Toluolbisulfoxyd* wirken energisch auf einander,

Digitized by Google

wenn das Wasser, in welchem letzteres suspendirt ist, auf 80° erwärmt wird. Der Chlorstrom entführt lange Nadeln von 68° Schmelzpunkt, welche das Chlorür der Sulfotoluolsäure sind, und die Lösung enthält neben ein wenig Schwefelsäure *Sulfochlortoluolsäure.* Letztere bildet einen allmählich krystallisirenden Syrup. Ihr Barytsalz krystallisirt in schönen glänzenden langen platten Nadeln, $C_{14}H_{12}Cl_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Toluolsulfür, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S$, erhält man durch Destillation der Bleiverbindung des Toluolsulfhydrats, wobei es als gelbliches Oel übergeht. Es riecht entfernt wie Toluolsulfhydrat, ist schwerer als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und unzersetzt flüchtig. Beim Stehen an der Luft erstarrt es schliesslich zu Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 42° schmelzen und aus $C_{28}H_{28}S_2O$ bestehen. Ob sie ein Gemenge sind, ist unentschieden.

Toluolsulfhydrat bereitet man am ausgiebigsten, indem das Sulfotoluolchlorür in Benzol gelöst durch Natriumamalgam in toluolschwefligsaures Natron verwandelt und dieses ohne vorherige Abscheidung des Kochsalzes mit Zink und Schwefelsäure destillirt wird. — Analog ist die Darstellung des Phenylsulfhydrats, welche nach Vogt's Verfahren wenig Ausbeute giebt.

LXXIV.

Notiz über „von Pettenkofer's" Methode der Kohlensäurebestimmung.

Von

Dr. J. Gottlieb.

(A. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1869.)

Die vortreffliche Methode, welche Pettenkofer zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemengen so wie in Brunnen- und Mineralwässern vorgeschlagen und die hier als

Digitized by Google

bekannt vorausgesetzt werden kann, erleidet hinsichtlich ihrer sonstigen grossen Bequemlichkeit und Genauigkeit dann einen merklichen Abbruch, wenn das dabei angewendete Curcumapapier nicht mit der grössten Vorsicht hergestellt ist und somit nicht den höchst möglichen Grad von Empfindlichkeit zeigt. Auch ist man namentlich bei nahendem Ende des Titrirens, wo es sich nur mehr um 1—2 Zehntel-Milligramme handelt, genöthigt, fast nach jedem Tropfen Säure, der zugesetzt wird, die Reaction mit dem Curcumapapier vorzunehmen, wobei der Abschluss der Bestimmung verzögert wird und die Gefahr nahe liegt, dass die Kohlensäure der Luft mittlerweile eine, allerdings stets nur geringe Menge von Baryt sättigt und der Bestimmung mittelst Oxalsäure entzieht. Bei Gelegenheit von Kohlensäurebestimmungen in einigen Mineralwässern habe ich es deshalb versucht, diesen kleinen Uebelständen abzuhelfen und gefunden, dass man, unter Anwendung gewisser Vorsichten, mittelst Lakmuspigment etwas schneller und mit gleicher Genauigkeit zum Ziele gelangen kann.

Um die hierzu geeignete Lakmustinctur, die sich auch zu anderen analogen Anwendungen sehr empfiehlt, zu bereiten, extrahire ich wiederholt ungepulverten Lakmus mit 85procentigem Weingeist, bis dieser sich damit nur mehr wenig violett färbt. Die Substanz, welche auf diese Weise aus dem Lakmus entfernt wird, bildet nach dem Verdampfen des Weingeistes im Wasserbade eine dunkelviolette mit einigen Kochsalzkrystallen gemengte, amorphe Masse, die sich zum allergrössten Theile in kaltem Wasser löst, diesem eine violette Färbung ertheilend, welche sich auf Zusatz von Säuren rasch in Zwiebelroth umwandelt, durch Alkalien aber keine wesentliche Veränderung erleidet.

Die zurückgebliebenen Lakmusstückchen werden hierauf mit Wasser behandelt, an welches sie reichlich das in Weingeist unlösliche blaue Pigment abgeben. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist, mit wenig Wasser verdünnt, violettblau gefärbt. Das Violett verschwindet aber bei stärkerer Verdünnung mit Wasser vollständig und macht einem reinen Blau Platz, welches sich mit Säuren zunächst in ein schönes Weinroth, nach

Digitized by Google

weiterem Zusatz von Säure endlich in helles Zwiebelroth umwandelt.

Letzteres tritt aber erst bei Anwesenheit eines gewissen Ueberschusses der Säure ein. Die concentrirte Lösung des blauen Pigmentes muss nun zum Theil verdünnt und tropfenweise so lange mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt werden, bis sie die weinrothe Färbung angenommen hat, wonach man mit noch unveränderter blauer Lösung vorsichtig die blaue Färbung der gerötheten Flüssigkeit hervorruft, zu deren richtigen Beurtheilung aber eine kleine Portion, nach dem oben Gesagten, mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden muss.

Solche verdünnte Lösungen, welche übrigens noch immer eine ganz entschieden blaue Färbung zeigen, werden schon durch einen Tropfen der nach Pettenkofer's Vorschrift bereiteten Oxalsäurelösung weinroth gefärbt.

Behufs der Bestimmung des bei einer Kohlensäurebestimmung unverbunden gebliebenen Baryts wird von dem, in erwähnter Weise möglichst empfindlich gemachten Pigmente zu einer Menge Wasser, welche etwa das 6—8fache der zum Titriren bestimmten Barytlösung beträgt, so viel zugesetzt, dass die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt erscheint. Diese Verdünnung ist nothwendig, weil das Pigment mit concentrirteren Barytlösungen die Abscheidung einer festen, blauen Verbindung des Farbstoffes mit Baryt hervorruft, welche sich in gehörig verdünnten Lösungen nicht bildet, die zudem noch den Vortheil darbieten, dass sich während des Titrirens kein oder nur sehr wenig oxalsaurer Baryt abscheidet, wodurch die Beurtheilung der Färbung der Flüssigkeit ungemein erleichtert wird.

Beim Titriren hört man mit dem Zusatze der Säure auf, sobald die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe angenommen hat, welche nach kurzem Umrühren nicht mehr in Blau zurückkehrt.

Um die Richtigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, habe ich je 20 CC. Barytwasser auf ihren Barytgehalt mittelst Oxalsäure geprüft.

Es wurden bis zum Auftreten der weinrothen Färbung

Digitized by Google

in drei Versuchen gebraucht 23,9—24,0 und 23,9 C.C. Oxalsäurelösung, im Mittel also 23,9 C.C. Hierauf wurden je 50 C.C. desselben Barytwassers zu drei Bestimmungen des Baryts mittelst Schwefelsäure verwendet, welche I. 0,3126 Grm., II. 0,3115 Grm. und III. 0,3123 Grm. schwefelsauren Baryt lieferten. Aus den mittelst Titriren erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass 50 C.C. des fraglichen Barytwassers 0,3161 Grm. schwefelsauren Baryt hätten liefern sollen. Die mittlere Differenz zwischen dem Versuche und der berechneten Menge beträgt demnach 0,004 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0007 Grm. Kohlensäure auf 50 C.C. Barytwasser. Dieser Verlust entspricht der allerdings sehr geringen Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnter Salzsäure, die bei seiner Fällung in Anwendung kam und lässt die mit Oxalsäure in der angegebenen Weise erlangten Resultate als sehr genau erscheinen.

LXXV.

Laxmannit, ein neues Mineral aus Beresowsk.

Von

A. E. Nordenskjöld.

(A. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 136, 299.)

In dem letzten Theile seiner Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie theilt Berzelius die Untersuchung eines neuen Minerals von Beresowsk mit, welches schon zuvor von Vauquelin und Hausmann bemerkt worden war, und von Berzelius nach dem zuerst erwähnten berühmten Chemiker den Namen *Vauqueline* oder, nach einer späteren Schreibart, *Vauquelinit* erhalten hatte. Die untersuchte Stufe enthielt auch Drusen, bekleidet mit kleinen glänzenden Krystallen von dem neuen Mineral; in der obigen Untersuchung wird eine Beschreibung derselben geliefert, welche jedoch höchst unvollständig ist und, wie wir später sehen werden, sich vermuthlich auf einige in der Stufe vorkommende Pseudomorphosen bezieht. Bei einer näheren Prüfung des Vorrathes an

Digitized by Google

vauquelinitartigen Mineralien in dem Mineralien-Cabinet des Reichsmuseums in Stockholm fand ich gleichwohl, dass ein Theil dieser kleinen Krystalle deutlich genug war, um eine genaue Bestimmung zu gestatten. Um aber vollständige Gewissheit darüber zu erhalten, dass die untersuchten Krystalle aus wirklichem Vauquelinit bestanden, unterwarf ich dieselben einer quantitativen Analyse. Ich fand nun, dass man es hier mit keinem rein chromsauren Salze zu thun hatte, sondern mit einem Doppelsalz von Chromsäure und Phosphorsäure, also mit einem neuen Mineral, für welches ich den Namen *Laxmannit* vorschlage, nach dem durch seine Reisen in Sibirien bekannten Professor der Chemie E. Laxmann, dem mehrere schwedische Museen reiche Sendungen uralischer und altaischer Mineralien verdanken. Laxmann war überdies vermuthlich der Erste, welcher die Aufmerksamkeit auf die bei Beresowsk vorkommenden Mineralien lenkte; wenigstens erhielt die schwedische Akademie der Wissenschaften schon im Jahre 1773 von ihm verschiedene schöne Stufen von sowohl rothem als auch grünlichem chromsauren Bleioxyd.

Bei der Analyse I wurde das in warmer Salzsäure aufgelöste Mineral mit ein wenig Alkohol versetzt; während der Abkühlung der Lösung schied sich Chlorblei ab, welches, nachdem eine Mischung von Alkohol und Aether hinzugesetzt worden, aufs Filtrum genommen und gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde nach Abdunstung unter Zusatz von Schwefelsäure Kupfer ausgeschieden, mittelst unterschwefligsaurem Natron. Darauf wurde das Chromoxyd und ein Theil der Phosphorsäure mittelst Ammoniak gefällt. Nachdem der Ueberschuss des Ammoniaks fortgetrieben war, wurde die Fällung aufs Filtrum genommen, geglüht und gewogen (*a*). Die gewogene Masse wurde mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, wobei Spuren von Eisenoxyd ungelöst blieben, und aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure, nach der Reduction des Chromoxyds, mit molybdänsaurem Ammoniak abgeschieden und als pyrophosphorsaure Talkerde (*b*) gewogen. Nachdem die Phosphorsäure in *b* und die kleine Eisenmenge von *a* abgezogen

Digitized by Google

war, erhielt man das Gewicht von Chromoxyd. Aus dem Filtrat von *a* wurde ferner Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Ammoniak-Talkerde abgeschieden. Zuletzt wurde der Wassergehalt durch eine directe Probe an dem bei 100° getrockneten Minerale bestimmt, wobei das Wasser in eine gewogene Chlorcalciumröhre aufgenommen wurde.

Bei der Analyse II wurde das Mineral in Salpetersäure gelöst, die Chromsäure mit Alkohol reducirt, das Blei mit Schwefelsäure, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, eine Mischung *a* von Phosphorsäure und Chromoxyd mit Ammoniak, die übriggebliebene Phosphorsäure mit schwefelsaurer Talkerde ausgeschieden. *a* wurde mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geschmolzen, ein wenig ungelöstes Eisenoxyd abgeschieden, die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Ammoniak-Talkerde und das Chromoxyd nach der Reduction der Säure mit Ammoniak niedergeschlagen. Das Wasser wurde durch directe Probe an dem bei 100° getrockneten Stoff bestimmt.

Vauquelinit von Beresowsk.

	I.	II.
Bleioxyd	61,26	61,06
Kupferoxyd	12,43	10,85
Eisenoxyd	1,09	1,28
Chromsäure	15,26	16,76
Phosphorsäure . . .	8,05	8,57
Wasser	1,31	0,90
	99,40	99,42

Den Analysen entspricht die Formel*):

$$(\dot{C}u_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\ddot{P} + 3(\dot{P}b,\dot{C}u)_2\ddot{C}r,$$

welche fordert:

Bleioxyd	61,48
Kupferoxyd	13,13
Chromsäure	16,57
Phosphorsäure . . .	7,83
Wasser	0,99
	100,00**)

*) Vielleicht dürfte gleichwohl die am Ende der Abhandlung angeführte Formel dieser vorzuziehen sein.

**) Bei der Berechnung sind folgende Atomgewichte angewendet: Cu 31,7, Cr 26,1, Pb 103,5, Fe 28, Mg 12, Cl 35,5.

Digitized by Google

Der Laxmannit bildet einige Linien dicke Krystallrinden oder krystallinische Massen, erfüllt mit Drusenlöchern, deren Wände mit kleinen dunkelgrünen, flimmernden Krystallen bedeckt sind. Der Bruch ist theils krystallinisch, theils dicht und erdartig. Die Farbe dunkelolivengrün bis pistaziengrün und grüngrau. Das Pulver licht pistaziengrün. Die Härte gleich der des Kalkspaths. Das specifische Gewicht des feinpulverisirten Minerals = 5,77 (16°)*).

Vor dem Löthrohr im Kolben giebt das Mineral unbedeutend Wasser ab. Es schmilzt unter einiger Anschwellung auf Kohle zu einer schwarzen Perle; giebt mit Borsäure und Eisendraht Reaction von Phosphor und mit Phosphorsalz eine grüne Perle. Mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen giebt das Mineral eine von chromsaurem Alkali gelb gefärbte Masse und mit Soda auf Kohle reducirt bleiben nach dem Schlämmen weiche graue und kupferfarbige Metallkugeln zurück. In Salpetersäure und Salzsäure löst es sich unter Abscheidung von Chlorblei.

Die Krystalle bilden sehr schief abgeschnittene *monoklinische* Prismen von keilförmiger Gestalt und mit scharfen Kanten. Die Flächen sind zum Theil eben und stark glänzend, andere dagegen uneben und gebogen. Ueberhaupt sind sie reich an Formen, obgleich infolge der geringen Grösse der Krystalle nur einige wenige derselben bestimmt werden konnten.

$$a : b : c = 1 : 0{,}7400 : 1{,}3854$$
$$bc = 69^{0}\ 46'.$$

Am vorherrschendsten sind ∞p und $+p\infty$, sowie eine Menge infolge ihrer Unebenheit nicht näher bestimmbarer negativer Pyramidenflächen. Die spitzigen Kanten zwischen $+p\infty$ und ∞p sind ebenfalls abgestumpft von op und (∞p), sowie von verschiedenen anderen Flächen, deren Zeichen zu bestimmen mir nicht gelungen ist.

*) An der Stufe kamen auch einige Pseudomorphosen von Kalkspath vor, welche, nach dem Aussehen zu urtheilen, ebenfalls aus Laxmannit oder Vauquelinit bestehen. Diese bildeten fast kubische, glänzende Rhomboëder, und die Charakteristik, welche Berzelius über die Krystalle des Stoffes liefert, bezieht sich vielleicht auf diese hohlen Pseudomorphen.

Digitized by Google

Der Laxmannit kommt zusammen mit chromsaurem Bleioxyd bei Beresowsk vor, und ein grosser Theil der Stufen, welche für Vauquelinit gelten, dürften aus diesem Stoff bestehen. Anfangs vermuthete ich sogar, dass das von mir untersuchte Fossil aus demselben Mineral bestände, wie dasjenige, welches von Berzelius analysirt worden ist (in welchem Falle Berzelius den Phosphorgehalt des Stoffes übersehen haben würde); doch bei einer näheren Untersuchung verschiedenartiger, für Vauquelinit angesehener Mineralien fand ich, dass ein Theil derselben mit einem Gehalt von etwa 60 p.C. Bleioxyd und 10 p.C. Kupferoxyd beinahe phosphorsäurefrei sind, andere dagegen mit einem fast unveränderten Gehalt an Bleioxyd und Kupferoxyd bis zu 16 p.C. Phosphorsäure enthalten. Es scheint also hier irgend eine Art von Isomorphie zwischen der Phosphorsäure und der Chromsäure stattzufinden. Vielleicht kann die Zusammensetzung dieser Mineralien ausgedrückt werden durch die gemeinsame Formel:

$$a(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\ddot{\dot{P}} + b\dot{R}_3\ddot{C}r_2,$$

welche, wenn $R = {}^2/_3Pb + {}^1/_3Cu$ fordert:

$a = o$		$b = o$	
Ṗb	61,45	Ṗb	58,27
Ċu	10,94	Ċu	10,38
C̈r	27,61	P̈	27,82
	100,00	Ḣ	3,53
			100,00

Die Formel des Laxmannits, auf diese Weise gedeutet, würde sein:

$$(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\ddot{\dot{P}} + 2\dot{R}_3\ddot{C}r_2,$$

und fordern

Bleioxyd	60,39
Kupferoxyd	10,75
Chromsäure	18,41
Phosphorsäure . . .	9,27
Wasser	1,18
	100,00

Die oben angeführte Vermuthung, dass eine Art von Isomorphie zwischen $\dot{R}_3\ddot{\dot{P}}$ und $\dot{R}_3\ddot{C}r_2$ stattfinde, wird gewissermaassen unterstützt von der auffallenden Aehnlichkeit der Axenverhältnisse folgender Mineralien:

Digitized by Google

Monazit $\dot{R}_3\ddot{P}$

$a:b:{}^3/_2c = 1:0{,}7462:1{,}3181$; $bc = 69^0\,43'$*).

Laxmannit $R_3\left\{\begin{matrix}\ddot{P}\\ \ddot{C}r_2\end{matrix}\right.$

$a:b:c = 1:0{,}7400:1{,}3854$; $bc = 69^0\,46'$.

Es dürfte überflüssig sein, hier das ausserordentliche Interesse darzulegen, welches eine solche Isomorphie auf die Beurtheilung des in neuesten Zeiten bestrittenen stöchiometrischen Baues der Vanadinsäure, der Molybdänsäure u. a. m. haben würde.

LXXVI.

Ueber die Erlangung einer schönen Patina auf Broncen in grossen Städten.

Von

G. Magnus.

(A. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **186**, 480.)

In fast allen grossen Städten, besonders in solchen, wo Kohlen als Brennmaterial dienen, hat man die Erfahrung gemacht, dass auf öffentlichen Plätzen aufgestellte Broncen, statt sich mit einer Patina zu bekleiden, ein schmutziges, dunkles, dem Gusseisen ähnliches Ansehen erhalten. Der Wunsch, diesem Uebelstande zu begegnen, hat den hiesigen Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen veranlasst, vergleichende Versuche anstellen zu lassen, um womöglich eine Abhilfe zu finden.

Zunächst hat man die Frage zu beantworten gesucht, ob eine bestimmte Zusammensetzung der Bronce die Annahme einer schönen Patina bedinge. Zu dem Ende sind von zehn, durch besonders schöne Patina ausgezeichneten Broncen, die sich an verschiedenen Orten befinden, kleine Proben entnommen und analysirt worden. Jede dieser Proben wurde ge-

*) Nach Miller's Winkelangaben, berechnet unter der Annahme von $+2p$ und $(p\infty)$ als Grundform.

Digitized by Google

theilt und zwei verschiedenen, anerkannten Chemikern zur Analyse übergeben. Die Ergebnisse derselben sind in den Verhandlungen des Vereins für das Jahr 1864 veröffentlicht. Sie haben gezeigt, dass die untersuchten Broncen von sehr verschiedener Zusammensetzung sind. Der Kupfergehalt schwankt in ihnen von 94 bis zu 77 p.C. Die Menge des Zinns steigt in einer derselben bis zu 9 p.C., in andern beträgt sie nur 4 p.C., und einzelne enthalten nicht mehr als 0,8 p.C. Zinn; dagegen bis zu 19 p.C. Zink. Ebenso schwanken die anderen zufälligen Beimischungen wie Blei, Eisen, Nickel. Bei der verschiedensten Zusammensetzung besitzen diese Broncen sämmtlich eine sehr schöne grüne Patina. Es wäre möglich, dass die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Zeit übt, innerhalb welcher die Broncen, unter übrigens gleichen Umständen, sich mit der Patina bekleiden, dass aber bei der verschiedensten Zusammensetzung die Annahme der Patina erfolgen kann, darüber lassen die erwähnten Analysen keinen Zweifel.

Um andere Einflüsse bei der Annahme der Patina kennen zu lernen, wurde eine Anzahl von Büsten aus Bronce an einer Stelle in der Stadt aufgestellt, wo besonders ungünstige Exhalationen stattfinden, und wo verschiedene, ganz in der Nähe befindliche Bronce-Statuen, ohne eine Spur von Patina anzusetzen, das oben erwähnte unangenehme, schwarze Aeussere angenommen haben.

Durch die Beobachtung, dass an mehreren öffentlichen Denkmälern, die dem Publicum zugänglichen Stellen, welche vielfach mit den Händen befasst werden, eine, wenn auch nicht grüne, doch aber sonst alle schönen Eigenschaften besitzende Patina angenommen haben, während alle übrigen Stellen schwarz und unansehnlich sind, kam die, mit der Untersuchung beauftragte Commission auf die Vermuthung, dass wahrscheinlich das Fett eigenthümlich bei der Bildung der Patina mitwirke. Es wurde deshalb eine der aufgestellten Büsten jeden Tag, mit Ausnahme der Regentage, mit Wasser abgespritzt, um sie rein zu erhalten und ausserdem jeden Monat ein Mal mit Knochenöl in der Weise behandelt, dass das mit einem Pinsel aufgebrachte Oel sogleich mittelst wol-

Digitized by Google

lener Lappen wieder abgerieben wurde. Eine zweite Büste wurde ebenfalls täglich mit Wasser gereinigt, erhielt aber kein Oel. Bei einer dritten ebenfalls täglich mit Wasser gereinigten wurde die Behandlung mit Oel nur zwei Mal des Jahres vorgenommen. Die vierte blieb zum Vergleich ungereinigt und überhaupt ganz unberührt.

Die erste und die zuletzt genannte Büste sind seit 1864 aufgestellt und auf die angegebene Weise behandelt, die dritte und vierte seit Anfang 1866. Es hat sich an ihnen die erwähnte Voraussicht von der Wirkung des Fetts auf das unzweifelhafteste bestätigt.

Die monatlich mit Oel behandelte hat eine dunkelgrüne Patina angenommen, die von allen Kunstverständigen für sehr schön erklärt wird. Die nur zwei Mal des Jahres mit Oel abgeriebene hat ein weniger günstiges Ansehen, und die nur mit Wasser gereinigte hat nichts von der schönen Beschaffenheit, welche die Broncen durch Ansetzen der Patina erhalten. Die gar nicht gereinigte ist ganz unansehnlich, stumpf und schwarz.

Man kann hiernach als sicher ansehen, dass, wenn man eine öffentlich aufgestellte Bronce monatlich, nachdem sie gereinigt worden, mit Oel abreibt, sie eine schöne Patina annehmen wird.

In wie weit dieses Abreiben, das bei grösseren Monumenten so häufig schwer auszuführen ist, sich wird beschränken lassen, darüber sollen fortgesetzte Versuche entscheiden, die durch die Büste, welche nur zwei Mal jährlich mit Oel behandelt wird, bereits eingeleitet sind. Ausserdem hat der Verein noch zwei neue durch chemische Mittel künstlich patinirte Broncen aufstellen lassen, um zu erfahren, wie diese sich bei ähnlicher Behandlung bewähren.

Wodurch das Oel bei der Bildung der Patina wirkt, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. So viel haben die Versuche gezeigt, dass jeder Ueberschuss an Oel zu vermeiden ist, und dass man das aufgebrachte sogleich mit einem Lappen so weit als möglich wieder entfernen muss. Bleibt überschüssiges Oel zurück, so setzt sich darin Staub fest, und die Bronce

Digitized by Google

erhält ein schlechtes Aussehen. Dass die zurückbleibende geringe Menge von Oel eine chemische Verbindung mit der Oxydschicht der Bronce eingehe, ist nicht anzunehmen, besonders da sich Knochenöl so gut wie Olivenöl bei diesen Versuchen bewährt hat. Wahrscheinlich wirkt die dünne Schicht des Oels nur dadurch, dass sie das Anhaften von Feuchtigkeit hindert, durch die sich leicht Staub befestigt, der Gase und Dämpfe absorbirt, und in dem häufig Vegetationen sich bilden. Allein in welcher Weise es auch wirken mag, soviel haben die erwähnten Versuche ergeben, dass das Fett wesentlich zur Bildung der Patina beiträgt.

Voraussichtlich wird es sich auch noch in anderer Beziehung bewähren. Man hat nämlich die wenig erfreuliche Beobachtung gemacht, dass mit einer schönen Patina bedeckte Broncen an den Stellen, wo sich Wasserläufe auf ihnen bilden, eine weisse, undurchsichtige, kreideartige Oberfläche annehmen, die im Laufe der Zeit mehr und mehr durch das Wasser fortgespült wird. Eine richtige Behandlung mit Oel wird ohne Zweifel gegen die Bildung dieser kreideartigen Stellen schützen, doch können darüber nur lang fortgesetzte Versuche entscheiden.

Jedenfalls berechtigt die Anwendung des Oels zu der Hoffnung, dass man fortan auch in grösseren Städten schön patinirte öffentliche Broncedenkmäler wird erhalten können. Sie werden da, wo Kohlen das ausschliessliche Brennmaterial bilden, nicht hellgrün, sondern dunkel, vielleicht sogar schwarz erscheinen, allein sie werden die übrigen schönen Eigenschaften der Patina, die eigenthümlich durchscheinende Beschaffenheit der Oberfläche besitzen.

Digitized by Google

LXXVII.

Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zeigend.

Von

H. Kolbe.

In seiner Abhandlung über Vorlesungsversuche (Ber. d. Berl. chem. Gesellsch. 1869, p. 237) beschreibt Hofmann einen schönen Versuch, um zu zeigen, dass brennbare Körper bei der Verbrennung an Gewicht zunehmen. Er verbrennt zu diesem Zwecke fein zertheiltes Eisen, welches über der Waageschale als Eisenbart an einem Magnet hängt, der zugleich mit der Schaale am Waagebalken befestigt ist. Das Verbrennungsproduct ist hier wie der verbrannte Körper fest und greifbar.

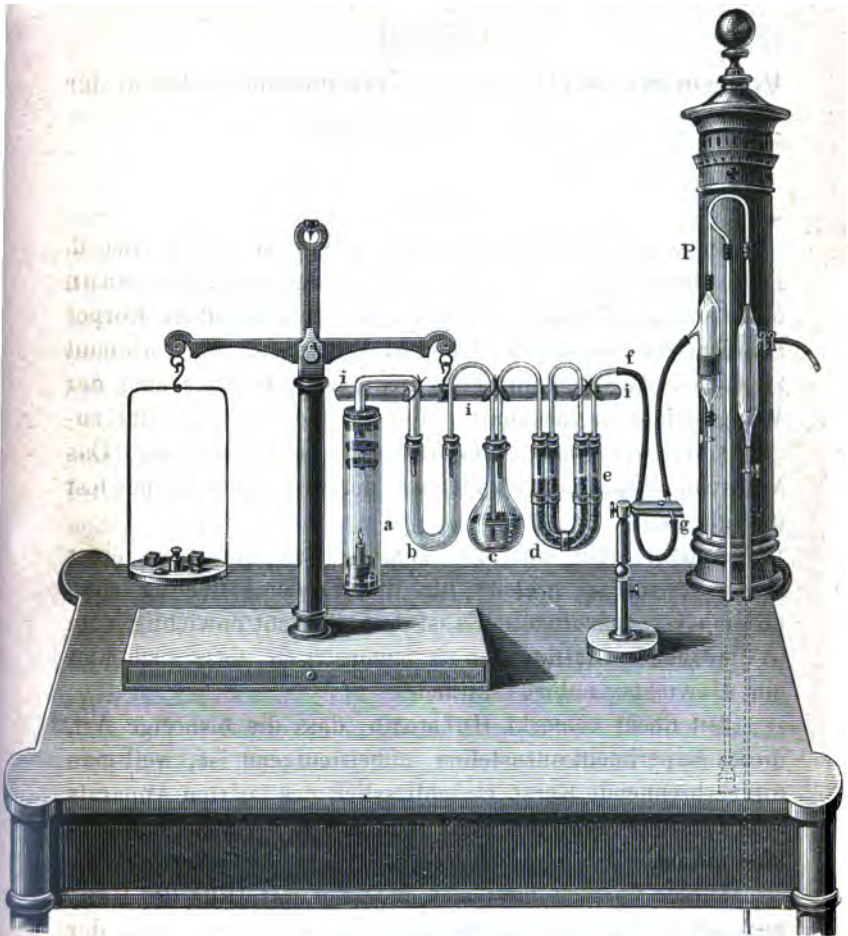
Anders stellt sich dem Neuling das Abbrennen einer Wachskerze dar, welche, da die Producte flüchtig sind, scheinbar verschwindet. Es ist deshalb nicht unwichtig, dem in die Chemie Eintretenden zu demonstriren, dass auch hier eine Gewichtszunahme stattfindet.

Mit Recht bemerkt Hofmann, dass die bisherige Art, dieses Experiment anzustellen, unbefriedigend ist, weil man die verbrennende Kerze einschliesslich des tarirten Apparats während der Dauer der Verbrennung von der Waage abnehmen müsse.

Dieser Versuch lässt sich indessen mit Hilfe der Bunsen'schen Wasserluftpumpe leicht so ausführen, dass der ganze Apparat während des Verbrennens der Wachskerze am Waagebalken hängen bleibt, und dass man so gradatim das Sinken desselben beobachtet, wobei zugleich auch noch die Bildung sowohl von Wasser als auch von Kohlensäure zur Augensicht kommt.

Dieser Apparat findet sich beistehend abgebildet. Das Gefäss *a*, in welchem die Wachskerze brennt, ist ein Glascylinder von einer gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Das 7 Cm. lange Kerzenstück steckt auf einem mehrfach durchbohrten Kork, welcher sich von unten leicht in den Cylinder

Digitized by Google



einführen lässt, und ist mit einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette umkränzt, um geschmolzenes, herabtropfendes Wachs aufzufangen.

In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes anderseitig in die U-förmige Röhre *b* mündendes Glasrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Gummistopfens befinden sich zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht übereinander stehenden Durchbohrungen federnd in den Cylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme möglichst zu schützen.

Google

Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre weiter in das Kalkwasser enthaltende Kölbchen *c*.

Die hier unabsorbirt bleibende Kohlensäure mit der überschüssigen Luft geht dann noch durch die beiden dicht aneinander liegenden U-Röhren, *d, e,* mit Natronkalk. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der an der hölzernen Säule *P* befestigten Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei *g* mittelst eines eingeschalteten Glasröhrenstücks durch eine Klammer festgehalten, so dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauchs den Waagebalken mitbelastet.

Der so zusammengesetzte Apparat, dessen Theile an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt sind, wird mittelst dieses Glasarms, wie die Abbildung zeigt, an dem Waagebalken einer ordinären chemischen Waage, welche bei solcher Belastung noch 1 Dgrm. anzeigt, aufgehängt und tarirt.

Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, wird der Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet, darauf die mit dem Kork vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet, und wieder in den Cylinder eingesetzt. — Alsbald sieht man im Rohr *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Kalkwasser im Gefäss *c* stark milchig werden, und den die Kerze tragenden Waagebalken sich mehr und mehr senken. Nach $^1/_4$ Stunde ist derselbe gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Waage aufstösst.

Digitized by Google

LXXVIII.

Notizen.

1) Ueber die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre.

Seit längerer Zeit mit Flusswasseruntersuchungen beschäftigt, fand H. Struve (Compt. rend. t. 68, p. 1551) stets nach stattgehabtem Regen, Sturm, Schnee oder Hagel wahrnehmbare Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak, während nach einiger Zeit keine Spuren mehr davon zu entdecken waren. Die Forschungen nach dem Grunde seiner Entstehung haben ihn zu der interessanten Entdeckung der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre hingeleitet.

In Folge einer grösseren Anzahl von Versuchen ist es ihm möglich, Folgendes mit Bestimmtheit aussprechen zu können.

I. Das Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in der Atmosphäre wie das Ozon und das salpetrigsaure Ammoniak.

II. Zwischen dem Ozon, dem salpetrigsauren Ammoniak und dem Wasserstoffsuperoxyd existiren nahe Beziehungen.

III. Mit dem Ozon wirkt auch das Wasserstoffsuperoxyd, als Bestandtheil der Luft, auf Jodkaliumkleisterpapier.

IV. Wasserstoffsuperoxyd übt auf Jodkalium keine Wirkung aus.

V. Die Kohlensäure zersetzt Jodkalium.

VI. Wenn Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd zu gleicher Zeit auf Jodkalium einwirken, so bildet sich unter Jodausscheidung kohlensaures Kali.

VII. Das Bleioxyd verwandelt sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Bleihyperoxyd und ist vermöge dieser Eigenschaft das empfindlichste Reagens darauf.

Um in einem atmosphärischen Niederschlag die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds nachzuweisen, hat sich der Vf. folgender zwei Verfahren bedient.

1) Zu 25 C.C. des Wassers setzt man 5 Tropfen der Jodkaliumkleister-Lösung zu und einen Tropfen einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak. Selbst

Digitized by Google

sehr geringe Mengen werden sogleich durch schwache Blaufärbung der Flüssigkeit angezeigt; die Farbe hält aber nur kurze Zeit an.

2) 100 C.C. des Wassers werden mit drei Tropfen einer alkalischen Bleioxydlösung versetzt und wenn keine Trübung erfolgt, einige Tropfen einer verdünnten Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd zugemischt. Nach kurzer Zeit entsteht ein geringer Niederschlag, der weiss oder gelblichweiss aussieht und Bleisuperoxyd enthält. Wird dann noch ein Tropfen Jodkaliumkleisterlösung zu dem abfiltrirten Niederschlag zugesetzt, so färbt er sich nach und nach, sogleich auf Zusatz von Essigsäure, blau.

Sainte Claire Deville theilt, an obige Mittheilung anknüpfend, die Daten von Analysen mit, welche Boussingault von einigen atmosphärischen Niederschlägen ausgeführt hatte, die von ihm selbst auf dem grossen St. Bernhard während stürmischer Zeit gesammelt worden waren.

Ein Liter Wasser enthielt:

	NH_3	N_2O_3
See des St. Bernhard	0,10 Mgrm.	0 Mgrm.
Schnee des St. Bernhard	Spuren	Spuren
Regenwasser des St. Bernhard . . .	1,10 „	0,30 „
Schnee vom Vélan (organische Materie enthaltend)	15,60 „	0 „
Schnee vom Combin, 1. Flasche . .	11,00 „	22,00 „
„ „ „ 2. „ . .	nicht bestimmt	21,00 „

2) Ueber den chemischen Vorgang bei der Aetherification mit Salzsäure.

Von

Friedel.

(Compt. rend. t. 68, p. 1557.)

Der Vf. erörtert die Frage, in welcher Art der Process der Aetherification der organischen Säuren mit Salzsäure verläuft. Dass die Elemente der Salzsäure mit in den chemischen Process hineingezogen werden, ist sehr wahrscheinlich, der Verlauf der Reaction lässt sich aber in wesentlich verschiedenem Sinne interpretiren.

Bei der Behandlung eines Gemisches von Essigsäure-

Digitized by Google

hydrat und Alkohol mit Salzsäure kann diese in erster Linie unter Bildung von Chloräthyl und Wasser auf den Alkohol einwirken. Die zweite Phase des Processes würde dann in der Wechselwirkung des Chloräthyls und des Essigsäurehydrats bestehen.

$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$C_2H_5Cl + C_2H_3O_2H = C_2H_3O_2C_2H_5 + HCl.$$

Der Essigäther müsste demnach durch directe Einwirkung von Chloräthyl auf Eisessig entstehen. Ein dahin zielender Versuch hat aber ein negatives Resultat ergeben, indem die beiden Körper nach längerem Erhitzen im Wasserbade unverändert blieben.

Der Verlauf ist in der That ein anderer. Die Salzsäure wirkt auf die Säure unter Bildung des Säurechlorids und dieses zersetzt sich mit dem vorhandenen Alkohol in Salzsäure und den Aether.

1) $C_2H_3O_2H + HCl = C_2H_3O_2Cl + H_2O.$
2) $C_2H_3OCl + C_2H_5OH = C_2H_3O_3C_2H_5 + HCl.$

Der experimentelle Nachweis, dass die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Säurehydrate nach dem Sinne der ersten Gleichung verläuft, fusst auf folgenden Thatsachen:

Wenn man über ein Gemisch von trockener Benzoësäure und überschüssiger wasserfreier Phosphorsäure trockene Salzsäure streichen lässt und das Ganze in einer Retorte auf die Temperatur von 200° bringt, so destillirt beinahe reines Benzoylchlorid über und zwar in verhältnissmässig bedeutender Menge, indem aus 20 Grm. Benzoësäure 15 Grm. reines rectificirtes Chlorid gewonnen wurden. Diese Methode eignet sich besonders zur Darstellung von phosphoroxychloridfreiem Benzoësäurechlorid.

Eisessig kann auf ganz analoge Weise in Acetylchlorid übergeführt werden. Die Ausbeute ist jedoch weniger ergiebig. Bei der Ausführung ist langsame Mischung des Eisessigs mit dem Phosphorsäureanhydrid nothwendig, indem sonst sehr viel von der Säure durch Verkohlung verloren geht.

Der Versuch, den Eisessig ohne Anwendung von Phosphorsäureanhydrid in das Chlorid überzuführen, war ohne Erfolg.

Digitized by Google

Die Phosphorsäure wirkt augenfällig nur als wasserentziehende Substanz. Man könnte geneigt sein anzunehmen, dass das Phosphorsäureanhydrid die Säurehydrate in die Anhydride umwandelt, welche letztere nach den Untersuchungen von Gal durch Salzsäure zur Hälfte in das Chlorid übergeführt werden. Es entstehen indessen keine Anhydride, sondern nur gepaarte Phosphorsäuren, welche durch die Salzsäure nicht verändert werden.

---

3) Verhalten des Chondrins zu Schwefelsäure und Barythydrat.

Es ist bekanntlich nach Hoppe-Seyler's letzten Versuchen noch nicht ausgemacht, ob das Chondrin bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien Glykokoll giebt oder nicht. Durch Säuren erhielt Hoppe kein Glykokoll, durch Alkalien aber einen Stoff, der Kupferoxyd löste und des Leimzuckers verdächtig erschien.

Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**, p. 119) hat nun darüber Aufklärung in neuen Versuchen zu erhalten gesucht und deshalb den von Fett und Salzen befreiten Rippenknorpel vom Kalb mit Wasser in Chondrin übergeführt und dieses einerseits mit verdünnter Schwefelsäure (5 Th. Säure, 13 Th. Wasser), andererseits mit Barytwasser gekocht.

Auch er gewann aus der Schwefelsäure-Lösung nichts anderes als Leucin, kein Glykokoll, mochten auch die sorgfältigsten Maassnahmen zur Constatirung des letzteren ergriffen werden. Und ebenso wenig lieferte das Kochen mit Barytwasser Glykokoll, obwohl sich auch ein das Kupferoxyd blau lösender Stoff vorfand.

Es scheint daher fest zu stehen, dass das Chondrin weder durch Schwefelsäure, noch durch Alkalien Glykokoll liefert.

---

4) Ueber das Propylamin.

R. D. Silva (Compt. rend. t. **69**, p. 473), welcher von Würtz etwas Propyljodid erhielt, das durch Isidor Pierre aus Gährungspropylalkohol dargestellt worden war und bei 101 bis 102° siedete, wandelte dasselbe mittelst cyansaurem Silbers in den entsprechenden Cyansäure- und Cyanursäure-

Digitized by Google

äther um, zersetzte diesen mittelst Aetzkali und erhielt so Propylamin. Dasselbe wurde in das salzsaure Salz übergeführt, letzteres dann gut getrocknet und mittelst wasserfreien Baryts zersetzt.

Es resultirte hierbei eine stark nach Ammoniak riechende, brennbare Flüssigkeit, welche Kupferlösungen blau färbte, Thonerde aus ihren Salzen ausfällte und den entstandenen Niederschlag bei weiterem Zusatze wieder auflöste. Sie fällte auch Magnesia-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalze, siedete zwischen 49 und 50° und hatte das spec. Gew. von 0,7283 bei 0° und von 0,7134 bei 21°. Die Analyse ergab für sie die Zusammensetzung C_3H_9N, und die Dampfdichte wurde gleich 2,01 gefunden, während sie der Theorie nach gleich 2,04 ist.

Das von dem Vf. erhaltene Propylamin unterscheidet sich also von dem durch Gautier dargestellten und bei $31^1/_2$ bis 32° siedenden Isopropylamin namentlich durch den Siedepunkt und ferner durch das Ansehen und die Krystallform seines Platindoppelsalzes, welches in klinorhombischen Prismen krystallisirt. Dagegen scheint es identisch mit dem von Mendius durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyanäthyl bereiteten Propylamin zu sein.

---

5) Synthese des Crotonaldehyds.

Beim Erhitzen von Aldehyd mit Aethylidenchlorid in zugeschmolzenen Röhren erhielten E. Paterno und D. Amato (Compt. rend. t. **69**, p. 479) ausser Aethylidenchlorür und Elaldehyd hauptsächlich Crotonaldehyd, dessen Bildung folgende Gleichung leicht erklärt:

$$CH_3 - CHO + CH_3 - CHCl_2 = CH_3 - CH = CH - CHO + 2HCl.$$

Das Aethylidenoxychlorür ist wahrscheinlich das Product der Einwirkung der bei der Hauptreaction freiwerdenden Salzsäure auf noch unveränderten Aldehyd.

Den Crotonaldehyd haben die Vff. bis jetzt noch nicht rein erhalten, sondern nur in Form eines scharf riechenden, oberhalb 90° siedenden Oeles, von ungefähr gleichem spec. Gew. wie das Wasser. Dasselbe geht beim Stehen an der

Digitized by Google

Luft in eine krystallisirte, in Wasser lösliche Säure über, die ihrem Schmelzpunkte und ihren sonstigen Eigenschaften zu Folge identisch zu sein scheint mit der Crotonsäure, welche Will und Körner aus Cyanallyl, welches aus myronsaurem Kali bereitet worden war, und Claus aus künstlichem Cyanallyl erhalten haben.

Die Vff. wollen versuchen, diese Reaction auch zur Synthese der in der Natur vorkommenden Glieder der Acrylsäurereihe und ihrer Isomeren anzuwenden und hoffen z. B. durch Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Propionsäurealdehyd und durch die Reaction zwischen Essigsäurealdehyd und Propylidenchlorid zwei verschiedene Produete zu erhalten.

---

6) Ueber kohlensaures Phenol.

Von

Th. Kempf.

(Vorläufige Notiz.)

Durch Erhitzen von 3 Thln. Phenol mit 2 Thln. flüssigen Phosgens auf 140—150° C. und nachherige Behandlung des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge habe ich eine feste Substanz erhalten, welche aus heissem Alkohol in weissen, seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt und nach der Formel: $C_{13}H_{10}O_3$, zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78° C., verbreitet beim Erhitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Mit concentrirter Natronlauge erzeugt sie kohlensaures Natron und Phenyloxyd-Natron. Dieselbe Zersetzung bewirkt noch leichter alkoholische Kalilauge. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen unter Entbindung von Kohlensäure darauf ein.

Diesem Verhalten nach scheint jene Substanz kohlensaures Phenol: $(C_6H_5)_2O_2(CO)$, zu sein.

Laboratorium des Prof. Kolbe.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

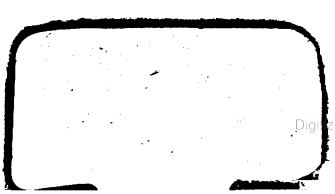
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google

Digitized by Google